

# ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 7 MAI 1951.

PRÉSIDENCE DE M. MAURICE JAVILLIER.

---

## MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. le **PRÉSIDENT** souhaite la bienvenue à Sir **BEN LOCKSPEISER**, Membre de la « *Royal Society* », Directeur du département de la Recherche scientifique et industrielle de Grande-Bretagne, qui assiste à la séance.

M. le **PRÉSIDENT** signale qu'à l'occasion des fêtes de la Pentecôte, la prochaine séance hebdomadaire aura lieu le mercredi 16 au lieu du lundi 14 mai.

M. le **PRÉSIDENT** fait connaître à l'Académie le décès, survenu le dimanche 6 mai, à Paris, de M. **ÉLIE CARTAN**, Membre de la Section de Géométrie. Il caractérise son œuvre en quelques mots et adresse les condoléances de l'Académie à sa famille. Une Notice sera lue dans la prochaine séance. Celle d'aujourd'hui sera levée en signe de deuil aussitôt après les élections annoncées.

GÉOLOGIE. — *Résultats géologiques de l'expédition française de 1950 à l'Himalaya*. Note (\*) de MM. **MARCEL ICHAC** et **PIERRE PRUVOST**.

D'après les documents recueillis par M. Marcel Ichac au cours de cette expédition, les grandes lignes de la structure de l'Himalaya central peuvent être retracées, au milieu d'un secteur long de 800 km, jusqu'ici inconnu. Les traits majeurs sont comparables à ceux de la chaîne sur le méridien de l'Everest. Parmi les faits nouveaux enregistrés, il y a lieu, en particulier, de signaler la découverte des Couches de Spiti, riches en fossiles, à Kagbeni.

L'expédition dans le Népal central <sup>(1)</sup>, qui, sous la conduite de M. Maurice Herzog, a atteint le 3 juin 1950 le sommet de l'Annapurna, a traversé

---

(\*) Séance du 23 avril 1951.

(1) *Expédition française à l'Himalaya 1950*, organisée par la Fédération française de la Montagne avec la coopération du Club Alpin français et sous le patronage officiel du Gouvernement.



la chaîne himalayenne en sa partie centrale. Or, dans cette région, sa structure géologique était inconnue.

Suppléant à l'absence d'un géologue parmi les membres de l'expédition, l'un de nous (M. I.) eut l'idée de prélever méthodiquement des échantillons, en repérant exactement leur position sur la carte et sur ses photographies. Il a soumis ces documents, au retour, au second signataire de cette Note. Ainsi peut être reconstituée une coupe qui se situe au milieu de la lacune de plus de 800 km de longueur qu'offrent les cartes géologiques les plus récentes de l'Himalaya <sup>(2)</sup>.

1° Abordant la chaîne, au Sud, par la vallée de la Krishna Gandaki, l'expédition a d'abord traversé les *séries* dites de *Daling* <sup>(3)</sup>. Elles comprennent des dalles pourprées, séricitiques, dans la grande boucle de la Krishna au confluent de l'Andi Khola, en pays Gourka, région parcourue au retour. A partir de Dana, la vallée de la Krishna, en étroit défilé entre Kabré et Ghasa (p. 4) <sup>(4)</sup>, coupe ces séries, de plus en plus métamorphiques vers l'amont : quartzophyllades séricitiques au Sud de Dana, puis gneiss grenatifères à biotite (Cascade de Kabré) et embréchites dans le ravin de la Chadziou Khola. Ainsi la vertigineuse paroi Sud de la ligne faîtière, que jalonnent le Dhaulagiri (8180 m) sur la rive droite et l'Annapurna (8078 m) sur la rive gauche, est entaillée dans ce cristallophyllien. Descendant de l'Annapurna, la Miristi Khola y a creusé ses « gorges infranchissables » (p. 50).

Ces séries cristallines anciennes de Daling, plongeant fortement au Nord, sont charriées au Sud sur les couches miocènes des Siwalik et constituent ainsi à la fois le front méridional de la chaîne et le socle des grands sommets.

2° Le sommet même du Dhaulagiri, son « effrayante » paroi Sud (p. 30-31) et le sommet de l'Annapurna, sont, comme celui de l'Everest, formés de calcaires métamorphiques, les *séries calcaires de l'Everest*, attribuées au Carbonifère supérieur. Ces calcaires cipolins plongent régulièrement au Nord-Est d'une vingtaine de degrés en moyenne (p. 78-79). La Krishna les recoupe sur une largeur de 10 km jusqu'aux abords de Tukucha. La Pointe de Tukucha (p. 24-25), le Petit Daulagiri, le sommet Sud des Nilgiri et la partie méridionale de la Grande Barrière jalonnent cette bande de calcaires cristallins, de couleur claire.

---

(2) Voir : *Geological Map of India*, in : D. N. WADIA, *Geology of India*, Mc Millan and Co, London, 1939, et la carte (*fig. 20*) in F. R. C. REED, *Geol. of the British Empire*, Arnold, London, 1949 (2<sup>e</sup> édit.).

(3) Ces termes stratigraphiques sont empruntés à la région de l'Everest. Cf. D. N. WADIA, *op. cit.*, p. 180.

(4) Ces renvois se réfèrent aux photographies de l'album publié par MM. Herzog et Ichac, *Regards vers l'Annapurna*, B. Arthaud édit., 1951. Les désignations topographiques de notre description sont celles de la carte qui accompagne ce volume.



3° Vers le Nord, les cipolins plongent, cette fois plus brusquement, à 45° (p. 51), sous un ensemble, dépassant 1000 m de puissance, de calcaires et schistes noirs qui ne nous ont pas livré de fossiles, mais qui sont à rapprocher des *séries de Lachi*, d'âge permocarbonifère, connues dans cette position au Nord de l'Everest et datées là par des *Productus* et des *Spirifer*. On les rencontre à l'amont de Tukucha et dans la vallée de la Dambusch Khola (p. 27 et 28). L'encaissement du Grand Lac glacé de Tilicho (p. 42-43) et le col Est du même nom (p. 36) sont constitués par ces calcaires noirs.

4° Plus au Nord, et reposant sur les séries de Lachi, vient un ensemble, presque aussi épais, de dolomies jaunes, qui dominent la rive Nord du Grand Lac glacé (p. 35) et supportent des calcaires gris, toujours plongeant au Nord-Est, mais fortement affectés de replis dans la cluse de la Krishna. Ce sont les *séries de Kioto*. Elles forment l'ossature du Muktinath Himal. Elles représentent le Trias et le Jurassique jusqu'au Callovien.

5° Enfin cette formation calcaire s'enfonce au Nord, à Kagbeni et Muktinath, sous une série argilo-gréseuse noire donnant des reliefs plus amollis (p. 18). Dans les argiles schisteuses, de gros nodules calcaires et pyriteux renferment des Bélemnites et des Ammonites, parmi lesquelles nous avons reconnu : *Simbirskites nepaulensis* Gray, *Parabolerias himalayanus* V. Uhlig, *Kossmatia* cf. *tenuistriata* Gray et *Belemnites Gerardi* Oppel, c'est-à-dire des éléments caractéristiques de la faune célèbre de Spiti (Argovien-Portlandien). On peut même préciser que les espèces de Kagbeni caractérisent plutôt la partie inférieure de la série de Spiti. Or, Spiti est à 600 km au Nord-Ouest et c'est la première fois que l'on retrouve cette faune dans la partie centrale et orientale de la chaîne. Plus à l'Est, sur le méridien de l'Everest, la présence de la série de Spiti avait été déduite de son faciès, mais on n'y avait point recueilli de fossiles déterminables. On peut affirmer, à présent, que les *couches de Spiti* forment une bande continue sur la lisère Nord de l'Himalaya, le long de la frontière népalothibétaine. Notons que des venues de gaz naturel, à travers cette série noire de Spiti, alimentent le feu éternel du sanctuaire de Muktinath.

Pour résumer, l'Himalaya du Népal comprend donc un socle cristallin formant son front méridional et une couverture sédimentaire de moins en moins métamorphique qui plonge régulièrement au Nord sous l'arrière pays crétacé du Thibet, couverture dont l'âge s'échelonne du Carbonifère au Jurassique supérieur.

Comme cette coupe transversale rappelle en tous points celle de la région de l'Everest, connue à 300 km à l'Est, on peut en déduire que la chaîne, dans sa partie culminante, présente une architecture d'ensemble étonnamment simple, si nous la comparons à celle des Alpes. Compte non tenu évidemment d'accidents secondaires, qu'une enquête aussi rapide n'a pu



déceler, l'édifice himalayen, entre les cours transversaux du Gange et du Bramapoutre, semble bien avoir été *soulevé et transporté d'une seule pièce* vers la dépression du Gange, le long du grand chevauchement méridional.

NUTRITION. — *Rapports nutritionnels mère-fœtus et régimes pseudo-équilibrés (en particulier dans l'avitaminose C)*. Note (\*) de M. **GEORGES MOURIQUAND** et M<sup>me</sup> **VIOLETTE EDEL**.

Nous avons antérieurement montré au cours de recherches sur les rapports nutritionnels du complexe mère-fœtus dans l'avitaminose C du cobaye, que ces rapports pouvaient être étudiés dans l'avitaminose C totale <sup>(1)</sup> et dans l'avitaminose C partielle <sup>(2)</sup>.

Rappelons que *dans l'avitaminose C totale*, l'action de la carence est différente suivant qu'elle s'exerce dès le début de la gestation, ou dans ses deux ou trois premières semaines, dans ces cas l'avortement vers le 25<sup>e</sup> jour est constant.

Au contraire, lorsque la carence en vitamine C exerce son action tardivement vers le 30<sup>e</sup> jour, la gestation poursuit son évolution normale, en pleine eutrophie, sans signes scorbutiques ou avec signes, a minima.

Par contre, dès la parturition on assiste à un véritable « effondrement » nutritif qui peut se traduire soit par l'apparition de signes scorbutiques, soit par une cachexie générale, rapide, aboutissant à la mort. Tout paraît se passer dans ces cas expérimentaux, comme si le fœtus souvent atteint lui-même de scorbut protégeait la nutrition maternelle.

*Dans l'avitaminose C partielle*, obtenue en ajoutant au régime scorbutique 0,025 mg d'acide ascorbique par semaine, la gestation poursuit son évolution en parfaite eutrophie, sans signe d'avitaminose C, jusqu'à la parturition, après celle-ci s'installe dans la plupart des cas une dystrophie mortelle sans signes anatomo-cliniques de scorbut.

Tout s'est passé également dans ces cas de subcarence C, comme si la nutrition fœtale protégeait la nutrition maternelle.

*Le fait nouveau* est le suivant : si au lieu d'ajouter à la ration scorbutigène 0,025 mg d'acide ascorbique par semaine, on ajoute cette dose tous les jours, on obtient chez le cobaye femelle (et mâle) une croissance et une nutrition normales pendant 400 jours et au delà.

La femelle développe une gestation régulière, sans manifestations d'avi-

---

(\*) Séance du 30 avril 1951.

(1) G. MOURIQUAND et M<sup>lle</sup> J. SCHOEN, *Comptes rendus*, 197, 1933, p. 203.

(2) G. MOURIQUAND et M<sup>me</sup> V. EDEL, *Soc. Biol.*, Lyon, 1949; *C. R. Biol.*, 143, 1949, p. 1098.



taminose C, et la parturition n'entraîne chez elle aucun des troubles dystrophiques observés chez l'animal, à la carence totale, et à la carence partielle (notés ci-dessus).

Tout se passe avec ce régime, en ce qui concerne la gestation et de la parturition, comme chez les femelles au régime équilibré du chenil.

Ni la gestation, ni la parturition n'indiquent donc dans ces cas un déséquilibre même à minima de la ration scorbutigène, supplémentée par 0,025 mg d'acide ascorbique par jour.

Mais s'agit-il vraiment d'un équilibre réel de la ration, ou d'un pseudo-équilibre, il est vrai, très proche de l'équilibre de la ration du chenil ?

Nous avons essayé de répondre à cette question en ajoutant à ce régime 0,50 g d'acide para-aminosalicylique (P. A. S.) qui dans d'autres expériences nous était apparu comme un facteur de révélation d'une avitaminose C partielle, inapparente.

Il convenait d'abord d'apprécier si cette substance présentait un certain degré de toxicité pour les animaux au régime équilibré du chenil, notamment chez les femelles en état de gestation ou de parturition.

Or l'adjonction quotidienne de 0,50 de P. A. S. à la ration du chenil poursuivie pendant 400 jours, et plus, n'a révélé aucune action nocive sur l'état général des femelles gestantes (plusieurs gestations), aucun trouble de leur gestation, aucune dystrophie consécutive à leur parturition, ni aucune altération du poids, ni de la santé des petits.

Par contre l'adjonction quotidienne de 0,50 g de P. A. S. à la ration considérée comme équilibrée (régime scorbutigène + 0,025 quotidiens d'acide ascorbique) a révélé les faits suivants :

Chez les cobayes mâles, aucun trouble du type scorbutique n'a été constaté, leur nutrition a été normale pendant de longs mois.

Par contre chez les femelles en état de gestation, si celle-ci a été le plus souvent normale ou proche de la normale (sans signes scorbutiques), des troubles dystrophiques sévères consécutifs à la parturition ont été plusieurs fois observés, avec d'autre part une forte mortalité des nouveau-nés avec chez certains dès la naissance des signes hémorragiques caractéristiques du scorbut fœtal (constaté dans des expériences antérieures portant sur l'avitaminose C totale, ou partielle).

Ainsi donc la gestation et surtout la parturition a révélé que ce régime pouvant être considéré comme équilibré en dehors de ces états physiologiques, était en réalité dans un état de déséquilibre à « minima » par rapport au régime vraiment équilibré du chenil.

Le P. A. S. s'associant ici à l'action « révélatrice » de la gestation et surtout de la parturition, a permis de détecter un déséquilibre nutritionnel à « minima » chez les mères gestantes, relevant du pseudo-équilibre de la ration.



L'addition de ces trois facteurs de révélation (gestation, parturition, P.A.S.) a été nécessaire pour permettre cette détection.

La clinique diététique pourra tenir compte de pareils faits.

Les Ouvrages suivants sont présentés par M. **GOTTLIEB FLÜCKIGER** :

1° *Essais d'utilisation de la déviation du complément dans le diagnostic de la tuberculose bovine*. Thèse présentée à la Faculté de médecine vétérinaire de Berne, par SAMUEL DEBROT.

2° *Statistiques et évaluations des dommages causés par les épizooties en Suisse de 1886 à 1946*. Id. par GUSTAVE GRANDCHAMP.

3° *Étude de quelques facteurs influençant le développement des aphtes lors de l'inoculation artificielle des animaux destinés à la production du vaccin anti-aphteux*. Id. par JOSEPH PARRAT.

4° *Étude sur le vaccin adsorbé antirouget préparé selon le procédé de Traub*. Id. par PIERRE-ANDRÉ SCHNEIDER.

5° *Untersuchungen über die Adsorption des Maul-und Klauenseuche-Virus an Aluminiumhydroxyd*. Id. par HANS KARL WUNDERLI.

6° *Schutzimpfungsversuche an weissen Mäusen gegen Abortus Bang mittels Adsorbatvaccinen*, par HANS ULRICH HELFER.

## ÉLECTIONS.

Par la majorité absolue des suffrages, MM. **MARCEL DEHALU** et **IRVING LANGMUIR** sont élus Correspondants pour les Divisions des Membres libres et des Applications de la science à l'industrie, en remplacement de MM. *Gaston Dupouy*, élu Membre non résidant et *Georges Denigès*, décédé.

## CORRESPONDANCE.

M. le **SECRÉTAIRE PERPÉTUEL** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° **LÉOPOLD ESCANDE**. *Compléments d'hydraulique*. Deuxième Partie.

2° **PAUL DUPONT**. *Histoire du chercheur à travers les âges. Descartes, théoricien, géant et solitaire*.

3° **RENÉ GARNIER**. *Cours de Cinématique*. Tomes I et II.

4° *Academiae scientiarum hungaricae. Acta chimica*. Tome I, fasc. 1.

5° *Rudžer Bošković*, par **MIRKO DEANOVIĆ**, **JOSIP TORBARINA** et **BRANIMIR TRUHELKA**.



ALGÈBRE. — *Les théorèmes fort et faible de Vitali et les conditions d'évanescence de halos.* Note (\*) de M. CHRISTIAN PAUC, présentée par M. Arnaud Denjoy.

Poursuivant une étude dans la ligne de M. Denjoy <sup>(1)</sup> et d'un article antérieur avec M. Haupt <sup>(2)</sup>, l'auteur examine la propriété faible de Vitali du point de vue somatique (suivant Carathéodory), introduisant une propriété d'évanescence en mesure de halo. Celle-ci est comparée avec le critère de A. P. Morse d'où est déduite la propriété forte de Vitali pour les boules finslériennes.

1. *Propriété faible de Vitali pour un recouvrement.* —  $\mathcal{S}$  :  $\sigma$ -algèbre booléenne ayant une unité  $\mathbf{R}$ .  $\mathbf{A}$ ,  $\mathbf{X}$  : éléments de  $\mathcal{S}$ .  $\mu$  : mesure complète finie ou dénombrablement infinie définie sur  $\mathcal{M} \subseteq \mathcal{S}$ , contenant  $\mathbf{R}$ .  $\mathcal{N}$  :  $\sigma$ -idéal dans  $\mathcal{S}$  des éléments de  $\mu$ -mesure nulle.  $\mathbf{X}^\times$  : enveloppe mesurable de  $\mathbf{X}$ .  $\mathcal{C}$  : famille d'éléments de  $\mathcal{M}$  de mesure finie. *Empiètement* d'une suite  $\mathcal{C}_1, \dots, \mathcal{C}_p, \dots$

dans  $\mathcal{C}$  :  $\lim_{p \rightarrow \infty} \left[ \sum_{i=1}^p \mu(\mathcal{C}_i) - \mu \left( \bigcup_{i=1}^p \mathcal{M}_i \right) \right]$ . *Propriété faible de Vitali* (W) : Quels

que soient  $\mathbf{X} \in \mathcal{S}$  inclus dans  $\mathbf{A}$ ,  $\eta > 0$  et  $\varepsilon > 0$ , il existe une suite  $\mathcal{C}_1^*, \dots, \mathcal{C}_p^*, \dots$  dans  $\mathcal{C}$  recouvrant  $\mathbf{X} \pmod{\mathcal{N}}$ , d'empiètement  $< \eta$  et débordant  $\mathbf{X}$  de moins de  $\varepsilon$  [c'est-à-dire  $\mu(\bigcup \mathcal{C}_p^* - \mathbf{X}^\times) < \varepsilon$ ]. *Propriété* (D) : Quels que soient  $\mathbf{X}$  dans  $\mathcal{S}$  inclus dans  $\mathbf{A}$  de mesure extérieure positive et  $\alpha$  compris entre 0 et 1, il existe  $\mathbf{C} \in \mathcal{C}$  tel que  $\mu(\mathbf{C} \cdot \mathbf{X}^\times) > \alpha \cdot \mu(\mathbf{C})$ . *Propriété* (L) : Pour toute fonction lipschitzienne (dénombrablement) additive  $\theta$  définie sur les  $\mathbf{X}^\times$  tels que  $\mathbf{X} \subseteq \mathbf{A}$ , et  $\alpha$  entre 0 et 1, l'existence d'un  $\mathbf{X}_0$  tel que  $\theta(\mathbf{X}_0^\times) > \alpha \cdot \mu(\mathbf{X}_0^\times)$  implique l'existence d'un  $\mathbf{C}_0 \in \mathcal{C}$  tel que  $\theta(\mathbf{C}_0) > \alpha \cdot \mu(\mathbf{C}_0)$ .

THÉORÈME I. — *Les propriétés (W), (D) et (L) sont équivalentes* <sup>(3)</sup>.

*Propriété d'approximation supérieure* (As) : Quels que soient  $\mathbf{X}$  dans  $\mathcal{S}$  inclus dans  $\mathbf{A}$  et  $\varepsilon > 0$ , il existe une suite  $\mathcal{C}_1, \dots, \mathcal{C}_p, \dots$  dans  $\mathcal{C}$  recouvrant  $\mathbf{X} \pmod{\mathcal{N}}$  et débordant  $\mathbf{X}$  de moins de  $\varepsilon$ . Cette propriété est équivalente à la suivante : Quels que soient  $\mathbf{M}$  dans  $\mathcal{M}$  de mesure finie, inclus dans  $\mathbf{A}^\times \pmod{\mathcal{N}}$  et  $\varepsilon' > 0$ , il existe une somme finie  $\mathbf{F}$  d'éléments de  $\mathcal{C}$  (ou  $\mathcal{C}$ -figure) dont la distance en mesure à  $\mathbf{M}$  [ $= \mu(\mathbf{F} - \mathbf{F} \cdot \mathbf{M}) + \mu(\mathbf{M} - \mathbf{M} \cdot \mathbf{F})$ ] est  $< \varepsilon'$ . *Halo faible*  $\mathbf{H}_\alpha(\mathbf{M})$  d'un noyau  $\mathbf{M} \in \mathcal{M}$  pour  $0 < \alpha < 1$  <sup>(\*)</sup> : Union définie mod  $\mathcal{N}$  (c'est-à-dire dans  $\mathcal{M}/\mathcal{N}$ ) des  $\mathbf{C} \in \mathcal{C}$  tels que  $\mu(\mathbf{C} \cdot \mathbf{M}) \geq \alpha \cdot \mu(\mathbf{C})$ . *Propriété* (E) d'évanescence du halo faible. — Pour tout  $\alpha$  compris entre 0 et 1 et toute suite

(\*) Séance du 23 avril 1951.

(1) *Comptes rendus*, 231, 1950, p. 560, 600, 737, 1013, et 232, 1951, p. 195.

(2) *Sitz. Ber. Bay. Ak.*, 1950, p. 187-207.

(3) Version somatique d'un théorème d'équivalence de DE POSSEL, (*Journ. Math. pures et appl.*, 9, série 15, 1936, p. 391-409, particulièrement p. 405).



non croissante  $M_1^*, \dots, M_p^*, \dots$  d'éléments de  $\mathcal{M}$  de mesure tendant vers 0, les mesures des halos  $H_x(M_p^*)$  tendent aussi vers 0 (<sup>4</sup>).

THÉORÈME II. — (As) et (E) impliquent (W).

2. *Propriété faible de Vitali pour une base de dérivation.* — Une base de dérivation suivant de Possel (<sup>5</sup>) est dite *base faible de dérivation* si pour tout  $A \subseteq \mathbb{R}$  et tout recouvrement  $\mathfrak{B}$ -fin  $\mathcal{C}$  de  $A$ , (W) est vérifiée. D'après le théorème II il en est ainsi si (As) est satisfaite pour les mêmes  $A$  et  $\mathcal{C}$  et (E) pour  $\mathcal{C} =$  famille de tous les ensembles de  $\mathfrak{B}$ . D'après de Possel la propriété pour  $\mathfrak{B}$  d'être faiblement dérivante est équivalente à la validité du théorème sur la densité (épaisseur) des ensembles  $M$ . Un récent résultat de C. A. Hayes et A. P. Morse (<sup>6</sup>) peut donc s'interpréter ainsi : une couverture annulaire (« annular blanket ») faiblement dérivante est fortement dérivante.

3. *La condition d'évanescence de halo de A. P. Morse* (<sup>7</sup>). — La condition (E) ne fait intervenir aucune topologie; noyaux et halos contractent en mesure. Chez A. P. Morse les noyaux contractent sur un point au sens de la métrique (*évanescence localisée*). Voici une application du critère local : soit  $\mathbf{F}$  un espace de Finsler, entendant par là une variété de dimension  $n > 1$  continûment différentiable dont l'espace affine tangent  $T_p$  en tout point  $p$  est pourvu d'une métrique de Minkowski définie positive (ou de Banach) dépendant continûment de  $p$ .  $\mathbf{F}$  admet une mesure de Radon non triviale et une seule (à un facteur de proportionnalité près) pour laquelle les petites boules (géodésiques) de même rayon sont équivalentes, sous une forme précise : quels que soient les points  $x$  et  $y$  de  $\mathbf{F}$ , le rapport des mesures des boules  $B(x; \rho)$  et  $B(y; \rho)$  tend vers 1 quand  $\rho$  tend vers 0, uniformément sur tout compact. Cette mesure  $\mu$  est la *mesure  $n$ -dimensionnelle de Choquet* (<sup>8</sup>) qui peut ainsi être envisagée comme *mesure de Haar dans l'espace de Finsler* (<sup>9</sup>). Le rapport entre la mesure

(<sup>4</sup>) Adaptation de notions dues à H. BUSEMANN et W. FELLER, *Fund. Math.*, 22, 1934, p. 226-256.

(<sup>5</sup>) CH. PAUC, *Comptes rendus*, 231, 1950, 1406.

(<sup>6</sup>) *Proc. Amer. Math. Soc.*, 1950, p. 118, Théorème 4. 3. La définition d'une «  $\varphi$  free blanket » p. 111, 2. 24 exprime la validité du théorème de la densité pour la restriction borélienne de  $\varphi$ .

(<sup>7</sup>) *Trans. Amer. Math. Soc.*, 55, 1944, p. 213, 6. 5. Dans le cas de boules voir aussi *loc. cit.* en (<sup>6</sup>) p. 111 et 112.

(<sup>8</sup>) G. BOULIGAND et G. CHOQUET, *Comptes rendus*, 218, 1944, p. 696. Voir aussi H. BUSEMANN, *Annals of Math.*, 48, 1947, p. 234-267. L'idée de Choquet est la suivante : Chaque  $T_p$  en tant qu'espace affine admet une mesure  $n$ -dimensionnelle définie à un multiplicateur positif près. Ces multiplicateurs sont normalisés en imposant aux boules unitaires minkowskiennes d'avoir une mesure égale à celle de la boule euclidienne de même dimension. L'intégrale définissant la mesure est d'emblée indépendante du paramétrage ou d'un fibrage de  $\mathbf{F}$ .

(<sup>9</sup>) Nous nous inspirons de L. H. LOOMIS (*Annals of Math.*, 46, 1945, p. 348-355), remplaçant sa condition d'équivalence stricte des boules de même rayon par une équivalence à la limite.



du halo (fort) de A. P. Morse et celle du noyau tend comme dans le cas euclidien vers  $3^n$  quand le noyau contracte sur un point. Les boules de  $\mathbf{F}$  forment donc une base forte de dérivation dans  $\mathbf{F}^{(10)}$ .

ALGÈBRE. — *Les relations de Ferrers*. Note de M. JACQUES RIGUET,  
présentée par M. Arnaud Denjoy.

Dans cette Note, on définit et on étudie les relations de Ferrers qui jouent un rôle important en analyse combinatoire et en analyse substitutionnelle de Young.

I. *Rectangles maximaux d'une relation quelconque*. — Soit  $R \subset E \times E$  une relation binaire quelconque entre éléments d'un ensemble  $E$  <sup>(1)</sup>. On voit facilement que, pour que  $X \times Y \neq \emptyset$  soit un rectangle maximal de  $R$ , il faut et il suffit que  $Y = R[X]$  et  $X = \bar{R}^1[Y]$ . Il en résulte que si  $(x, y) \in R$ ,  $\bar{R}^1[R(x)] \times R(x)$  et  $\bar{R}^1(y) \times R[\bar{R}^1(y)]$  sont des rectangles maximaux de  $R$  contenant  $(x, y)$ , ce qui montre que toute relation est réunion de ses rectangles maximaux.

Les considérations de Mac Neille <sup>(2)</sup> relatives aux relations d'ordre s'étendent à une relation quelconque : la relation entre rectangles maximaux  $X_1 \times Y_1$ ,  $X_2 \times Y_2$  définie par  $X_1 \subset X_2$  (ce qui équivaut à  $Y_1 \supset Y_2$ ) est une relation d'ordre latticiel relativement complet.

II. *Relations de Ferrers*. — Soit  $E$  un ensemble quelconque et soit  $R \subset E \times E$  une relation binaire entre éléments de  $E$ .

*Définition*. — Nous dirons que  $R$  est une *relation de Ferrers* lorsque

$$R\bar{R}^1R \subset R.$$

Il est facile de voir que les conditions  $a, a', b, b', c, c', d, d', e, e'$  sont chacune nécessaires et suffisantes pour que  $R$  soit une relation de Ferrers :

- |  |   |
|--|---|
| a. $R'$ est une relation de Ferrers;                                 | a'. $\bar{R}^1$ est une relation de Ferrers;                  |
| b. $(\bar{R}^1R')$ est un préordre total ;                           | b'. $(R\bar{R}^1)$ est un préordre total ;                    |
| c. $\bar{R}^1R$ est une relation d'ordre strict ;                    | c'. $R\bar{R}^1$ est une relation d'ordre strict ;            |
| d. $\bar{R}^1R$ est une relation de Ferrers;                         | d'. $R\bar{R}^1$ est une relation de Ferrers;                 |
| e. $E/\bar{R}^1$ est totalement ordonné par la relation d'inclusion; | e'. $E/R$ est totalement ordonné par la relation d'inclusion. |

<sup>(10)</sup> Signalons qu'à notre connaissance une telle propriété n'a pas encore été établie pour les boules d'un espace de Haar (espace distancié satisfaisant aux conditions de Loomis), ni même pour les boules d'un groupe abélien métrique localement compact.

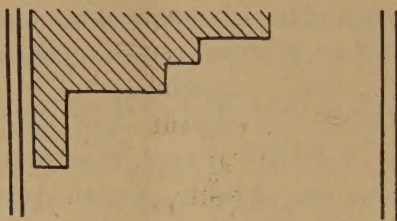
<sup>(1)</sup> Les notations employées ici sont celles de J. RIGUET, *Bull. Soc. Math. France*, 76, 1948, p. 114-155.

<sup>(2)</sup> H. MAC NEILLE, *Trans. Amer. Math. Soc.*, 42, 1937, p. 416-460.



**THÉORÈME.** — Pour que  $R$  soit une relation de Ferrers, il faut et il suffit que  $R$  soit réunion de rectangles dont les projections de même nom sont totalement ordonnées par inclusion et tels que si la première projection de l'un des rectangles est contenue dans la première projection d'un autre rectangle, la seconde projection du second est contenue dans la seconde projection du premier.

Si  $R^2 = \emptyset$  et si  $R$  est finie (ce qui est toujours le cas en analyse substitutionnelle) et si l'on représente  $R$  par une matrice de 0 et de 1, la condition nécessaire et suffisante pour que  $R$  soit une relation de Ferrers est que l'on puisse par permutations de lignes et de colonnes, mettre cette matrice sous la forme :



(la région hachurée étant remplie uniquement de 1, celle non hachurée uniquement de 0), obtenant ainsi un « graphe de Ferrers-Sylvester » d'une certaine partition <sup>(3)</sup>.

Un exemple de relation de Ferrers dans le cas infini est donné par la relation entre nombre réels :  $x \geq 1$ ,  $y \geq 1$  et  $xy \leq x + y$ .

III. *Relations de Ferrers et relations difonctionnelles.* — Il existe une analogie frappante entre les définitions et les propriétés des relations de Ferrers et les relations difonctionnelles <sup>(4)</sup>. Cette analogie s'éclaire par le

**THÉORÈME.** — Si  $R$  est une relation de Ferrers, la relation  $RR^{-1}R$  est une relation de Ferrers et leur « différence »  $S = R \cap (RR^{-1}R)'$  est une relation difonctionnelle.

Par exemple, si  $R$  est la relation entre nombres réels donnée ci-dessus,  $S$  est l'hyperbole  $xy = x + y$ .

Dans une prochaine Note nous préciserons les rapports entre relations de Ferrers et relations d'équivalence conjuguées. Nous dirons par définition que deux équivalences  $R_1$  et  $R_2$  sont conjuguées lorsque

$$R_1 \cap R_2 = \Delta \quad \text{et} \quad R_1 R_2 \cup R_2 R_1 = E \times E.$$

*Remarque.* — Les relations de succession complète étudiées par N. Wiener <sup>(5)</sup> et qui généralisent les chaînes sont les relations de Ferrers antiréflexives <sup>(5)</sup>.

<sup>(3)</sup> D. E. LITTLEWOOD, *The theory of group characters and matrix representations of groups*, Oxford, 1940, p. 60

<sup>(4)</sup> NORBERT WIENER, *Proc. Cambridge Phil. Soc.*, 17, 1912-1914, p. 441-449; 18, 1914-1916, p. 14-28.

<sup>(5)</sup> La définition donnée par N. Wiener :  $R \subset \Delta'$  et  $R(R' \cap \bar{R}')R \subset R$  est en effet équivalente, car lorsque  $R$  est transitive  $R(R' \cap \bar{R}')R \subset R$  équivaut à  $R\bar{R}'R \subset R$ .



MÉTRIQUE GÉNÉRALE. — *Représentation canonique par des mesures de Radon des fonctions numériques totalement croissantes sur les espaces topologiques ordonnés.*

Note de M. **ANDRÉ REVUZ**, présentée par M. Arnaud Denjoy.

Si  $F(x)$  est positive, continue à droite et totalement croissante sur  $X$  topologique ordonné satisfaisant à quelques conditions simples, on peut lui associer de manière unique une mesure positive telle que  $F(x)$  soit la mesure du « cône » négatif de sommet  $x$ . Extension au cas de mesures de Radon de signe quelconque.

1.  $X$  est un espace topologique ordonné.  $C_+(x)$  [resp  $C_-(x)$ ] est l'ensemble des éléments  $y > x$  [resp  $y < x$ ]. Nous supposons que pour tout couple  $x, y$  ( $x \in X, y \in Y$ ) ou bien  $\inf xy$  existe ou bien  $C_-(x) \cap C_-(y) = \emptyset$  (on pose alors  $\inf xy = \varepsilon$ ,  $\varepsilon$  étant adjoint à  $X$  en tant qu'espace ordonné et tel que  $\varepsilon < x$  pour tout  $x$ ).

$\mathfrak{V}(x)$  est le filtre des voisinages  $\mathcal{V}(x)$  de  $x$ . Les ensembles  $\mathcal{V}(x) \cap C_+(x)$  constituent une base du filtre  $\mathfrak{V}_+(x)$  des voisinages à droite  $\mathcal{V}_+(x)$  de  $x$ .

Nous désignerons par  $S$  tout ensemble d'éléments  $y \in X$  vérifiant  $y < x$  et  $y$  non  $< u_i$  ( $i = 1, 2, \dots, p$ ) ( $x \in X, u_i \in X$ ) et par  $\mathfrak{S}$  l'ensemble de tous les  $S$  ( $p = 0, 1, 2, \dots$ ).

2. Une fonction  $F(x)$  à valeurs réelles étant donnée nous attribuons à tout  $S \in \mathfrak{S}$ , le nombre

$$\Delta(S) = F(x) - \sum_i F(\inf x u_i) + \dots \\ + (-1)^k \sum_{(i_1, \dots, i_k)} F(\inf x u_{i_1}, \dots, u_{i_k}) + \dots + (-1)^p F(\inf x u_1, \dots, u_p)$$

[on pose  $F(\varepsilon) = 0$ . A un ensemble  $S$  ne correspond qu'un seul système  $(x; u_1, \dots, u_p)$  avec  $u_i < x$ , et  $\Delta(S)$  est déterminé sans ambiguïté].

Les réunions finies disjointes d'ensembles  $S \in \mathfrak{S}$  forment un anneau  $\mathfrak{a}$  [ $A \in \mathfrak{a}, B \in \mathfrak{a} \Rightarrow A \cup B \in \mathfrak{a}, A - B \in \mathfrak{a}$ ] et  $\Delta(S)$  est une fonction additive sur  $\mathfrak{a}$ .

3.  $F(x)$  est totalement croissante (t. c.) sur  $X$  si  $\Delta(S) \geq 0$  pour tous les  $S$  correspondant aux valeurs de  $p \geq 1$ .

$F(x)$  est continue à droite (c. d.), si  $F(x_0) = \lim_{\mathfrak{V}_+(x_0)} F(x)$  pour tout  $x_0 \in X$ .

Nous nous proposons de déterminer des espaces  $X$  pour lesquels à toute fonction t. c., c. d., et positive correspond une mesure positive  $\mu$  définie sur  $X$  telle que  $\mu[C_-(x)] = F(x)$  (et qui soit une mesure de Radon si  $X$  est localement compact).

4. Il s'agit donc d'abord d'étendre  $\Delta(S)$  en une mesure dénombrablement additive sur le  $\sigma$ -anneau engendré par  $\mathfrak{a}$ . Or, la condition nécessaire et suffi-



sante <sup>(1)</sup> de possibilité pour cette extension est que pour toute partition dénombrable  $S = \bigcup_1^\infty S_n$  on ait  $(\alpha) \Delta(S) = \sum_1^\infty \Delta(S_n)$ .

Les conditions suivantes sont suffisantes pour que  $(\alpha)$  ait lieu :

a.  $C_-(x)$  est compact pour tout  $x$ .

b.  $\inf xy$  est continue à [droite c'est-à-dire si  $\inf xy \neq 0$ , pour tout  $\mathcal{V}_+(\inf xy)$ ,  $\exists \mathcal{V}_+(x)$  et  $\mathcal{V}_+(y)$  tels que

$$\xi \in \mathcal{V}_+(x), \quad \eta \in \mathcal{V}_+(y) \Rightarrow \inf \xi \eta \in \mathcal{V}_+(\inf xy);$$

et si  $\inf xy = 0$ ,  $\exists \mathcal{V}_+(x)$  et  $\mathcal{V}_+(y)$  tels que

$$\xi \in \mathcal{V}_+(x) \quad \text{et} \quad \eta \in \mathcal{V}_+(y) \Rightarrow \inf \xi \eta = 0.$$

c. Pour tout  $x$  et tout  $\mathcal{V}_-(x)$ , il existe  $y \in \mathcal{V}_-(x)$  tel que  $C_-(x) \subset \bar{C}_-(y)$ .

Les mêmes conditions permettent d'affirmer, si  $X$  est localement compact l'existence d'une mesure de Radon positive régulière  $\mu$  telle que  $\mu[C_-(x)] = F(x)$ . Et il y a alors correspondance biunivoque entre les fonctions t. c. c. d.  $> 0$  et les mesures de Radon positives régulières sur  $X$ .

*Exemples d'espaces X.* — 1° Espace  $\mathcal{K}(E)$  des sous-ensembles compacts  $K$  d'un espace localement compact  $E$ . L'ordre est donné par l'inclusion. Une base de voisinages à droite de  $K$  en  $\mathcal{K}(E)$  a pour éléments les ensembles de compacts  $K'$  vérifiant  $K \subset K' \subset v(K)$  où  $v(K)$  décrit le filtre des voisinages de  $K$  dans  $E$  <sup>(2)</sup>.

2° Espace  $\mathcal{C}(T, E)$  d'applications également continues d'un espace compact  $T$  dans un espace uniforme ordonné  $E$  satisfaisant lui-même à 4a, 4b, 4c.  $\mathcal{C}$  étant muni de la topologie de la convergence uniforme <sup>(3)</sup>.

5. On peut songer à se débarrasser de la condition 4a en plongeant  $X$  dans un espace  $\tilde{X}$  et en prolongeant  $F(x)$  à  $\tilde{X}$ . Le résultat le plus simple dans cette voie est le suivant : si  $X$  est localement compact et vérifie 4b et 4c, si  $C_-(x) \cap C_+(y)$  est compact pour tout couple  $(x, y)$ , si les complémentaires des  $C_+(x)$  forment sur  $X$  la base d'un filtre suivant lequel  $F(x)$  a une limite  $h$ , alors, il existe une mesure de Radon positive régulière sur  $X$  telle que  $\mu C_-(x) = F(x) - h$ .

6. *Fonctions à variation bornée.* —  $F(x)$  n'étant plus forcément t. c. posons  $V(S) = \sup \sum_1^n \Delta(S_i)$  pour toutes les partitions finies de  $S$  en ensembles  $S_i$ .

<sup>(1)</sup> Cf. O. NIKODYM, *Mém. Acad. Bruxelles*, 2<sup>e</sup> série, 17, 1938 ou P. HALMOS, *Measure Theory*, New-York, 1950.

<sup>(2)</sup> Quand  $E$  est compact, il existe une correspondance canonique biunivoque entre les fonctions t. c., c. d. et les capacités au sens de M. Choquet.

<sup>(3)</sup> Cf. une Note précédente (*Comptes rendus*, 231, 1950, p. 22-24) où les hypothèses sont d'ailleurs beaucoup trop restrictives.



Si  $V(S) < +\infty$  pour tout  $S$ , nous dirons que  $F$  est à variation bornée. On établit qu'une telle fonction est différence de deux fonctions t. c. positives. Si en outre  $F(x)$  est c. d. on aura dans les mêmes conditions que plus haut, une mesure de Radon de signe quelconque  $\mu$  telle que  $\mu[C_-(x)] = F(x)$ .

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Un nouveau théorème du produit dans le calcul symbolique.* Note (\*) de M. ION CARSTOIU, présentée par M. Henri Villat.

On connaît l'importance du *théorème du produit* (théorème de M. E. Borel) dans le calcul symbolique. Nous allons établir un théorème analogue à celui-ci, mais concernant les originaux.

1. Considérons

$$f_1(t) \supset \varphi_1(p), \quad f_2(t) \supset \varphi_2(p),$$

c'est-à-dire

$$f_1(t) = \frac{1}{2\pi i} \int_{B_{r_1}} e^{zt} \frac{\varphi_1(z)}{z} dz, \quad f_2(t) = \frac{1}{2\pi i} \int_{B_{r_1}} e^{zt} \frac{\varphi_2(z')}{z'} dz'$$

et formons le produit

$$f_1(t)f_2(t) = \frac{1}{2\pi i} \int_{B_{r_1}} e^{zt} \frac{\varphi_1(z)}{z} dz \frac{1}{2\pi i} \int_{B_{r_1}} e^{z't} \frac{\varphi_2(z')}{z'} dz'.$$

Le second membre considéré comme une intégrale double dans les demi-plans complexes  $\Re z > 0$ ,  $\Re z' > 0$ , donne, en posant dans la dernière intégrale  $z' = \zeta - z$  et puis en changeant l'ordre d'intégration

$$= \frac{1}{4\pi^2} \int_{B_{r_1}} e^{z't} d\zeta \int_{B_{r_1}} \frac{\varphi_1(z) \varphi_2(\zeta - z)}{z(\zeta - z)} dz,$$

c'est-à-dire

$$f_1(t)f_2(t) = \frac{1}{2\pi i} \int_{B_{r_1}} e^{z't} \frac{d\zeta}{\zeta} \left[ \frac{\zeta}{2\pi i} \int_{B_{r_1}} \frac{\varphi_1(z) \varphi_2(\zeta - z)}{z(\zeta - z)} dz \right],$$

d'où

$$(1) \quad f_1(t)f_2(t) \supset \frac{p}{2\pi i} \int_{B_{r_1}} \frac{\varphi_1(u) \varphi_2(p-u)}{u(p-u)} du.$$

En posant  $\varphi(p)/p = \psi(p)$ , on a, plus simplement,

$$(1') \quad \boxed{f_1(t)f_2(t) \supset \frac{p}{2\pi i} \int_{B_{r_1}} \psi_1(u) \psi_2(p-u) du.}$$

Si  $f_1(t) \equiv f_2(t) \equiv f(t) \supset \varphi(p)$ , on a

$$(2) \quad f^2(t) \supset \frac{p}{2\pi i} \int_{B_{r_1}} \frac{\varphi(u) \varphi(p-u)}{u(p-u)} du,$$



ou bien

$$(2') \quad f^2(t) \supset \frac{P}{2\pi i} \int_{Br_1} \psi(u) \psi(p-u) du,$$

pourvu que les intégrales du second membre existent.

2. En vue de donner une application simple de la formule (1), considérons l'équation intégrale

$$\frac{1}{2\pi i} \int_{Br_1} \frac{\varphi(u)}{u(p-u)^{\nu+1}} du - \frac{1}{(p^2+1)^{\nu+\frac{1}{2}}} = 0.$$

Soit  $f(t) \supset \varphi(p)$ ; d'autre part, on a <sup>(1)</sup>

$$\frac{1}{p^\nu} \subset \frac{t^\nu}{\Gamma(\nu+1)}, \quad (\Re \nu < -1);$$

$$\frac{p}{(p^2+1)^{\nu+\frac{1}{2}}} \subset \frac{\sqrt{\pi}}{2^\nu \Gamma\left(\nu + \frac{1}{2}\right)} t^\nu J_\nu(t), \quad \left(\Re \nu > -\frac{1}{2}\right).$$

Il vient aussitôt (en supposant  $t \neq 0$ )

$$f(t) = \frac{\sqrt{\pi} \Gamma(\nu+1)}{2^\nu \Gamma\left(\nu + \frac{1}{2}\right)} J_\nu(t), \quad \left(\Re \nu > -\frac{1}{2}\right),$$

et alors, on a

$$\varphi(p) = \frac{\sqrt{\pi} \Gamma(\nu+1)}{2^\nu \Gamma\left(\nu + \frac{1}{2}\right)} \frac{p}{\sqrt{p^2+1}} (\sqrt{p^2+1} - p)^\nu, \quad \left(\Re \nu > -\frac{1}{2}\right),$$

qui résout l'équation en question.

3. Les formules (1) et (2) ont de nombreuses applications. Nous en donnerons quelques-unes dans une publication prochaine.

THÉORIE DES FONCTIONS. — *Relation entre le nombre des valeurs asymptotiques et le nombre des valeurs doubles.* Note de M. DANIEL DUGUÉ, présentée par M. Arnaud Denjoy.

En appliquant des méthodes déjà utilisées j'arrive dans cette Note à énoncer un théorème donnant le nombre minimum de valeurs doubles d'une fonction analytique sans valeurs asymptotiques.

En utilisant les résultats bien connus de MM. Denjoy, Hurwitz et Iversen sur l'identité des valeurs asymptotiques et des ramifications logarithmiques de la surface de Riemann de la fonction inverse, il est possible de démontrer

(<sup>1</sup>) Voir par exemple N. W. MC. LACHLAN et PIERRE HUMBERT, *Mémorial Sc. Math.*, fasc. C (2<sup>e</sup> éd.), 1950, p. 14 et 28.



deux théorèmes liant le nombre des valeurs asymptotiques et le nombre des valeurs doubles. On sait que les valeurs exceptionnelles (cas particulier des valeurs asymptotiques) et les valeurs doubles jouent un rôle analogue dans la théorie de l'uniformisation; on pouvait donc s'attendre à avoir des énoncés les liant.

**THÉORÈME I.** — *En dehors du cas de  $\varphi(z) = (ae^z + b)/(ce^z + d)$ , si  $\varphi(z)$  est une fonction analytique et uniforme dans le plan ou une portion du plan, prenant une infinité de fois une valeur et n'ayant pas de valeurs multiples,  $\varphi(z)$  a au moins trois valeurs asymptotiques.*

Sous une forme analogue ce résultat figure dans le livre de M. Nevanlinna *Eindeutige Analytische Funktionen*. Dans le cas particulier où  $\varphi(z)$  est une fonction méromorphe dans tout le plan, sauf un ensemble lacunaire ayant au moins trois points, on peut établir le théorème en remarquant que si  $\varphi(z)$  sans valeur multiple n'avait que deux valeurs asymptotiques, une méthode analogue à la démonstration du théorème de Picard par la fonction modulaire entraînerait l'inexistence d'une fonction entière ayant une seule valeur exceptionnelle.

**THÉORÈME II.** — *Si  $Z = \varphi(z)$  est une fonction analytique et uniforme dans le plan ou une portion du plan prenant une infinité de fois une valeur, sans valeur asymptotique (donc sans valeur exceptionnelle), sans valeur d'ordre de multiplicité supérieur à 2, il y a au moins quatre valeurs différentes prises par  $\varphi(z)$  qui sont doubles.*

En effet, prenons la surface de Riemann attachée à  $z(Z)$ ; imaginons qu'il n'y ait que trois valeurs doubles que l'on peut prendre à l'infini, en  $-1$  et en  $+1$  et formons la fonction  $z(\sin \xi)$  qui sera uniforme :

a. si  $\varphi(z)$  a un espace lacunaire comprenant au moins trois points,  $z(\sin \xi)$  est uniforme, analytique dans tout le plan et a plus de deux valeurs exceptionnelles, ce qui est impossible;

b. si  $\varphi(z)$  est définie dans tout le plan moins deux points qui seront des singularités essentielles, on en déduira que  $\sin \xi = \varphi[e^{E(\xi)}]$ ,  $E$  étant une fonction entière, ce qui est impossible.

c. Si  $\varphi(z)$  n'a qu'une singularité essentielle, étant méromorphe partout ailleurs on aurait  $\sin \xi = \varphi[E(\xi)]$ , ce qui est également impossible.

M. Valiron me fait remarquer que le théorème serait faux si l'on abandonne la condition, *sans valeurs d'ordre de multiplicité supérieur à 2*; il est possible de donner un contre-exemple à partir des fonctions elliptiques.

**CAS PARTICULIER.** — *Les fonctions elliptiques et les fonctions fuchsiennes de première famille sans valeur d'ordre supérieur à 2 ont au moins quatre valeurs doubles.*

J'ai démontré des théorèmes analogues par des méthodes semblables dans un article (*Sur « l'ordre » des fonctions fuchsiennes*) qui sera publié dans les *Mémoires de l'Académie des Sciences, Arts et Belles Lettres de Caen*.



MÉCANIQUE ONDULATOIRE. — *Sur le calcul du quadrivecteur-courant dans la théorie des corpuscules de spin quelconque à masses multiples.* Note (\*) de M. ROBERT POTIER, présentée par M. Louis de Broglie.

Dans une Note précédente <sup>(1)</sup> nous avons introduit un lagrangien dont dérivent les équations d'onde que nous avons établies <sup>(2)</sup> pour les corpuscules de spin quelconque à masses multiples. A partir de ce lagrangien, le quadrivecteur-courant s'obtient par la formule habituelle <sup>(3)</sup>

$$(1) \quad X^k = i \left\{ \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \left( \frac{\partial \psi_\alpha}{\partial x_k} \right)} \psi_\alpha - \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \left( \frac{\partial \varphi_\beta}{\partial x_k} \right)} \varphi_\beta \right\}.$$

Les indices  $\alpha$  et  $\beta$  sont les indices des fonctions d'onde. On supposera que les  $\psi$  et  $\varphi$  ne sont pas forcément associées au même état quantique.  $\psi$  sera associée à l'état  $m$  : soit  $\psi_m$  et  $\varphi$  à l'état  $n$ , soit  $\varphi_n$ .

Le quadrivecteur-courant obtenu se notera  $X_{mn}$ .

Les équations (5) de notre Note précédente <sup>(1)</sup> et (1) conduisent à l'expression

$$(2) \quad X_{mn} = -i \sum_{(p,q)} \{ a(p, q) X(\psi_n^{(p,q)}; \psi_m^{(p+1,q+1)}) + a^*(p, q) X(\psi_m^{(p,q)}; \varphi_n^{(p+1,q+1)}) \\ + b(p, q) X(\varphi_n^{(p,q)}; \psi_m^{(p+1,q-1)}) - b^*(p, q) X(\psi_m^{(p,q)}; \varphi_n^{(p+1,q-1)}) \}.$$

Dans (2) les formes bilinéaires à quatre composantes  $X$  sont données à partir des expressions définies dans deux Notes antérieures <sup>(4)</sup> <sup>(5)</sup>

$$X(\psi^{(p,q)}; \varphi^{(p+1,q+1)}) = -\nu(\psi^{(p,q)}; \varphi^{(p+1,q+1)}), \quad X(\psi^{(p,q)}; \varphi^{(p+1,q-1)}) = \nu(\psi^{(p,q)}; \varphi^{(p+1,q-1)}).$$

Si nous voulons obtenir un quadrivecteur (et non un pseudo-quadrivecteur) nous devons fixer le signe  $\mp$  figurant dans les expressions des  $\nu$  comme suit :

Si  $p+q$  est impair : — dans  $\nu(\psi^{(p,q)}; \varphi^{(p+1,q+1)})$ ; + dans  $\nu(\psi^{(p,q)}; \varphi^{(p+1,q-1)})$ .

Si  $p+q$  est pair : les deux signes précédents doivent être changés.

Nous nous proposons dans la présente Note, de calculer les valeurs des composantes de ce quadrivecteur, dans chaque état de spin et de masse propre. Il nous suffira de calculer ces valeurs pour le corpuscule au repos.

Nous avons déjà introduit <sup>(5)</sup> l'invariant relativiste

$$(3) \quad \mathcal{I}(\psi^{(p,q)}; \varphi^{(p,q)}) = \sum_{k,h} (-1)^{(k+h)} C_p^k C_q^h \{ \psi_{k,h}^{p,q} \varphi_{p-k,q-h}^{p,q} + \varepsilon \psi_{h,k}^{p,q} \varphi_{q-h,p-k}^{p,q} \} \quad (\varepsilon = \mp 1).$$

(\*) Séance du 23 avril 1951.

<sup>(1)</sup> *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 1538.

<sup>(2)</sup> *Comptes rendus*, 222, 1946, p. 638.

<sup>(3)</sup> LOUIS DE BROGLIE, *Mécanique ondulatoire du photon et théorie quantique des champs*, Paris, 1949, Gauthier-Villars, p. 13 et suiv.

<sup>(4)</sup> *Comptes rendus*, 222, 1946, p. 855.

<sup>(5)</sup> *Comptes rendus*, 222, 1946, p. 1076.



Considérons les opérateurs différentiels  $\partial^{\varepsilon_1, \varepsilon_2}$  de nos Notes précédentes <sup>(6)</sup> et posons

$$(4) \quad \partial^{\varepsilon_1, \varepsilon_2} = \gamma_{x'}^{\varepsilon_1, \varepsilon_2} \partial_{x'} + \gamma_{y'}^{\varepsilon_1, \varepsilon_2} \partial_{y'} + \gamma_{z'}^{\varepsilon_1, \varepsilon_2} \partial_{z'} + \gamma_{t'}^{\varepsilon_1, \varepsilon_2} \partial_{t'}.$$

Les opérateurs  $\gamma_{t'}^{\varepsilon_1, \varepsilon_2}$  commutent avec les transformations infinitésimales d'espace. Donc, si  $\varphi^{p, q}$  appartient au spin  $S$ ,  $S_z$ ,  $\gamma_{t'}^{\varepsilon_1, \varepsilon_2} \varphi^{p, q}$  appartiendra au spin  $S$ ,  $S_z$ .

On peut établir la formule

$$(5) \quad \mathcal{J}(\gamma_{t'}^{++} \psi^{p, q}; \gamma_{t'}^{++} \varphi^{p, q}) = \frac{(\lambda + 1 - S)(\lambda + 2 + S)}{(p + 1)(q + 1)} (\mathcal{J} \psi^{p, q}; \varphi^{p, q}),$$

(5) permet de calculer  $\mathcal{J}(\psi^{p, q}; \varphi^{p, q})$  par récurrence, à partir de

$$\mathcal{J}(\psi^{p_0, q_0}; \varphi^{p_0, q_0}) \quad \left( \frac{p_0 + q_0}{2} = S \right)$$

Un procédé de récurrence analogue conduit à établir la légitimité de la formule

$$(6) \quad \psi_{r, s}^{p, q} = \frac{p! q!}{C_p^r C_q^s} \rho_{r, s}^{p, q} \zeta_{(S, S_z)}^{p, q},$$

que nous avons déjà employée dans une autre Note <sup>(7)</sup>, (5) et (6) permettent d'écrire

$$(7) \quad \mathcal{J}(\psi^{p, q}; \varphi^{p, q}) = \frac{(\lambda - S)! (\lambda + S + 1)! (S - \mu)!}{(2S + 1)! (S + \mu)!} C_{2S}^{S - S_z} (-1)^{(S + S_z)} \\ \times \left\{ \zeta_{(S, S_z)}^{p, q} \zeta_{1(S, -S_z)}^{p, q} + \varepsilon \zeta_{(S, S_z)}^{q, p} \zeta_{1(S, -S_z)}^{q, p} \right\},$$

les  $\zeta$  étant relatifs aux  $\psi$  et les  $\zeta_1$  aux  $\varphi$ .

Les composantes de temps des quadrivecteurs-courant partiels satisfont aux identités

$$(8) \quad \begin{cases} X_t(\psi^{p, q}; \varphi^{p+1, q+1}) \equiv \mathcal{J}(\psi^{p, q}; \gamma_t^{--} \varphi^{p+1, q+1}) \equiv -\mathcal{J}(\gamma_t^{++} \psi^{p, q}; \varphi^{p+1, q+1}), \\ X_t(\psi^{p, q}; \varphi^{p+1, q-1}) \equiv -\mathcal{J}(\psi^{p, q}; \gamma_t^{+-} \varphi^{p+1, q-1}) \equiv -\mathcal{J}(\gamma_t^{+-} \psi^{p, q}; \varphi^{p+1, q-1}), \end{cases}$$

(7) et (8) permettent le calcul de ces composantes de temps.

Pour  $p + q$  impair par exemple, elles sont données par les formules suivantes :

$$(9) \quad \begin{cases} X_t(\varphi^{p, q}; \psi^{p+1, q-1}) = B_{p, q} (-1)^{(S + \mu + 1)} \{ \zeta^{*q, p} \zeta^{p+1, q-1} + \zeta^{*p, q} \zeta^{q-1, p+1} \}, \\ X_t(\psi^{p, q}; \varphi^{p+1, q-1}) = B_{p, q} (-1)^{(S + \mu + 1)} \{ \zeta^{p, q} \zeta^{*q-1, p+1} + \zeta^{q, p} \zeta^{*p+1, q-1} \}, \\ X_t(\psi^{p, p+1}; \varphi^{p+1, p}) = B_{p, p+1} (-1)^{S + \frac{1}{2}} \{ \zeta^{p, p+1} \zeta^{*p, p+1} + \zeta^{p+1, p} \zeta^{*p+1, p} \}, \\ X_t(\psi^{p, q}; \varphi^{p+1, q+1}) = (-1)^{S - \mu} A_{p, q} \{ \zeta^{*p, q} \zeta^{q+1, p+1} + \zeta^{q, p} \zeta^{*p+1, q+1} \}, \\ X_t(\varphi^{p, q}; \psi^{p+1, q+1}) = (-1)^{(S - \mu)} A_{p, q} \{ \zeta^{*q, p} \zeta^{p+1, q+1} + \zeta_1^{*p, q} \zeta^{q+1, p+1} \}. \end{cases}$$

<sup>(6)</sup> *Comptes rendus*, 227, 1948, p. 1146 et *Comptes rendus*, 228, 1949, p. 656.

<sup>(7)</sup> *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 1647.



Dans (9) les  $A_{pq}$  et  $B_{pq}$  sont donnés par

$$(10) \quad \begin{cases} A_{p,q} = - \frac{(\lambda+1-S)! (\lambda+2+S)! p! q! (S-\mu)!}{(2S+1)! (S+\mu)!} C_{2S}^{S-S_2}, \\ B_{p,q} = \frac{(\lambda-S)! (\lambda+1+S)! p! (q-1)! (S-\mu)!}{(2S+1)! (S+\mu)!} C_{2S}^{S-S_2}, \\ B_{p,p+1} = \frac{(\lambda-S)! (\lambda+1+S)! (p!)^2}{(2S+1)!} C_{2S}^{S-S_2}. \end{cases}$$

Dans le cas où  $p+q$  est pair, des formules très analogues peuvent être écrites. Mais la circonstance qui se produit pour  $X_i(\psi^{(p,p+1)}; \varphi^{(p+1,p)})$ , c'est-à-dire l'intervention des carrés des modules de  $\zeta^{p,p+1}$  et  $\zeta^{p+1,p}$  ne se rencontre pour aucun des  $X_i$  correspondant à  $p+q$  pair.

Seuls, dans ce dernier cas, des produits de  $\zeta$  figurent dans les  $X_i$ . Jamais il n'y a de carrés.

Les quantités des expressions (9) doivent être portées dans l'expression générale (2), où l'on prendra pour  $m$  et  $n$  le même état quantique.

MÉCANIQUE ONDULATOIRE DE DIRAC. — *Intégrale première du premier ordre dépendant du temps. Étude de deux cas particuliers. Signification des matrices  $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$ , l'opérateur  $(h/2\pi i)(\partial/\partial t)$  joue un rôle analogue à ceux des opérateurs  $(h/2\pi i)(\partial/\partial q_i)$ . Note (\*) de M. ROBERT FAURE, présentée par M. Louis de Broglie.*

Dans une Note antérieure <sup>(1)</sup> nous avons vu que les opérateurs intégrales premières en Mécanique de Dirac où intervient le temps doivent le faire intervenir non seulement sous la forme d'argument, mais encore sous la forme  $2\pi i[(h/2\pi i)(\partial/\partial t)]$ . La détermination de ces opérateurs consistait en la détermination de certaines fonction  $Q_i$ . La résolution du système  $(E_2)$  est évidente on a

$$Q_i = \lambda_{ik} q_k + \lambda_{i5} \quad \text{avec} \quad i = 1, 2, 3, 4, \quad q_4 = ct.$$

Les  $\lambda_{ik}$  sont des constantes réelles satisfaisant aux conditions

$$\lambda_{ii} = 0, \quad \lambda_{ik} + \lambda_{ki} = 0,$$

un cas particulier intéressant au point de vue analytique est celui où  $Q_1 = ct$ ;  $Q_2 = Q_3 = 0$ ,  $Q_4 = q_1$ , analogue aux cas des forces centrales qui permettent l'introduction du spin.

(\*) Séance du 23 avril 1951.

<sup>(1)</sup> *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 1469.



Les équations ( $E_1$ ) nous fournissent le système

$$(I) \quad -ect \frac{\partial A_1}{\partial q} - \frac{e}{c} q_1 \frac{\partial A_1}{\partial t} + eu - c \frac{\partial R}{\partial q_1} = 0,$$

$$(II) \quad -ect \frac{\partial A_2}{\partial q_1} - \frac{e}{c} q_1 \frac{\partial A_2}{\partial t} - c \frac{\partial R}{\partial q_2} = 0,$$

$$(III) \quad -ect \frac{\partial A_3}{\partial q_1} - \frac{e}{c} q_1 \frac{\partial A_3}{\partial t} - c \frac{\partial R}{\partial q_3} = 0.$$

$$(IV) \quad e A_1 - ct \frac{\partial u}{\partial q_1} - c \frac{q_1}{c} \frac{\partial u}{\partial t} + \frac{\partial R}{\partial t} = 0.$$

les fonctions  $U$ ,  $A_i$  supposées connues doivent vérifier les conditions ( $c_{ik}$ )

$$\frac{\partial^2 R}{\partial q_i \partial q_k} = \frac{\partial^2 R}{\partial q_k \partial q_i}.$$

Les plus intéressantes sont ( $c_{14}$ ) et ( $c_{23}$ ).

( $c_{14}$ ) peut s'écrire

$$ct \frac{\partial}{\partial q_1} \left( \frac{\partial u}{\partial q_1} + \frac{1}{c} \frac{\partial A_1}{\partial t} \right) + \frac{q_1}{c} \frac{\partial}{\partial t} \left( \frac{\partial u}{\partial q_1} + \frac{1}{c} \frac{\partial A_1}{\partial t} \right) = 0,$$

ce qui montre que la composante sur l'axe  $q_1$  du champ électrique est de la forme  $f(q_1^2 - c^2 t^2, q_2, q_3)$ . ( $c_{23}$ ) donne le même résultat pour le champ magnétique.

L'intégrale première  $A_1$  est alors

$$A_1 = \frac{h}{2\pi i} \left( \frac{q_1}{c} \frac{\partial}{\partial t} + ct \frac{\partial u}{\partial q_1} + \frac{\alpha_1}{2} \right) + R.$$

Dans les équations de Dirac  $\alpha_1$  opère sur  $P_1$ ,  $\alpha_2$  sur  $P_2$  on obtient donc d'un facteur près comme composante de spin sur  $o q_3$   $\alpha_1 \alpha_2$  qui fournit un opérateur hermitique, c'est l'opérateur matrice unité qui opère sur  $P_4$ . On obtient donc  $\rho_1 \alpha_1$  et l'opérateur  $A_1$  n'est pas hermitique.

Une autre intégrale première s'obtient en faisant  $Q_1$  et  $Q_4$  constants et non nuls,  $Q_2 = Q_3 = 0$ .

On voit que si  $R \equiv 0$  la fonction d'onde  $\Psi$  solution de l'équation

$$A(\Psi) = \alpha \Psi = \frac{h}{2\pi i} \left( Q_1 \frac{\partial \Psi}{\partial q_1} + \frac{Q_4}{c} \frac{\partial \Psi}{\partial t} \right) = \alpha \Psi$$

est de la forme

$$\Psi = e^{\frac{c\pi i \alpha}{Q_1 Q_4} \left( \frac{Q_4}{c} q_1 + Q_1 t \right)} f \left( \frac{Q_4}{c} q_1 - Q_1 t, q_2, q_3 \right),$$

$f$  est une fonction quelconque.

Le temps et la coordonnée  $q_1$  jouent des rôles analogues.

On peut donc dire que l'opérateur  $(h/2\pi i)(\partial/\partial t)$  joue un rôle analogue aux opérateurs  $(h/2\pi i)(\partial/\partial q_i)$ .

Il est possible d'obtenir comme limite d'un opérateur  $A$ , l'opérateur  $(h/2\pi)(\partial/\partial t)$ . Celui-ci jouerait donc un rôle analogue aux autres opérateurs, mais le problème des valeurs propres ne peut être résolu qu'à partir de l'égalité  $(h/2\pi i)(\partial\psi/\partial t) = H(\psi)$ .

ASTROPHYSIQUE. — *L'isotope  $^3\text{He}$  dans les étoiles. Application à la théorie des Novæ et des naines blanches.* Note de M. EVRY SCHATZMAN, présentée par M. André Danjon.

#### 1. La probabilité de la réaction

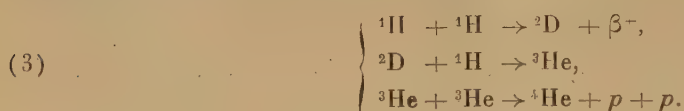


est très grande. La largeur du niveau  $\Gamma$ , telle qu'il résulte des données de Fermi et Turkevitch, rassemblées par Alpher et Hermann <sup>(1)</sup>, est de  $5,8 \cdot 10^7$  eV. Si  $n_3$  est le nombre de particules  $^3\text{He}$  par unité de volume, le nombre de réactions par seconde est

$$(2) \quad p_3 = n_3^2 1,4 \cdot 10^{-11} T_8^{-\frac{1}{2}} 10^{-11,49} T_8^{-\frac{1}{2}}$$

avec  $T_8 = 10^{-8} T$ .

On peut ainsi montrer que l'évolution normale se fait suivant les réactions suivantes :



On peut alors montrer qu'une faible accumulation de  $^3\text{He}$  est possible dans les étoiles à condition que la température soit assez basse et la densité assez élevée.

2. *Novæ.* — *a.* La rapidité de la réaction (1) entraîne la possibilité de la formation d'une onde de détonation.

A titre d'exemple on peut montrer que 0,01 g de  $^3\text{He}$  par gramme de matière à la densité 1000 peut donner lieu à une onde de détonation d'épaisseur 7 km se propageant à la vitesse de 700 km/s<sup>-1</sup>, à la température de cent millions de degrés.

*b.* L'accumulation de  $^3\text{He}$  provoque une augmentation progressive de l'exposant  $\nu_{\text{eff}}$  de la loi de température du débit d'énergie. Lorsque  $\nu_{\text{eff}}$  atteint une certaine valeur  $\nu_{\text{critique}}$  l'étoile devient vibrationnellement instable, et une explosion peut se produire.

On trouve ainsi la relation

$$(4) \quad t \sim \frac{E}{L}$$

(1) *Rev. Mod. Phys.*, 22, 1950, p. 153.



entre le débit d'énergie par seconde  $L$  et le débit total d'énergie  $E$  au cours d'une explosion et la période des récurrences. Cette relation est vérifiée de façon satisfaisante depuis les étoiles SS Cygni jusqu'aux Novæ. Elle découle directement de l'hypothèse faite sur l'origine des explosions.

3. *Stabilité vibrationnelle des naines blanches.* — Dans les naines blanches, la durée de vie des noyaux  ${}^3\text{He}$  est très courte. Au cours d'une pulsation, la réaction (1) va se trouver varier en quadrature de la pulsation et ne pas contribuer à l'instabilité vibrationnelle. L'exposant effectif  $\nu_{\text{eff}}$  devient alors de l'ordre de 2, inférieur par conséquent à la valeur critique 2,6 trouvée par Ledoux et Sauvenin Goffin <sup>(2)</sup>.

Les conclusions de ces auteurs doivent donc être modifiées pour tenir compte du rôle nouvellement découvert de la réaction (1). Les naines blanches sont donc vibrationnellement stables. La théorie de l'auteur <sup>(3)</sup> en tire donc une nouvelle confirmation.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Application des statistiques quantiques à des courants ioniques.* Note de M<sup>me</sup> ANDRÉE GOUDOT, présentée par M. Louis de Broglie.

Étude des propriétés physiques de la conduction nerveuse à l'échelle ionique. Possibilité d'explicitier la pseudo-capacité du nerf par l'effet des résonateurs de la physique quantique.

1° Les physiologistes de l'école anglaise ont étudié expérimentalement les échanges ioniques durant l'activité du nerf excité à l'aide d'une électrode négative. Quand la membrane est brusquement dépolarisée les échanges ioniques se font suivant le schéma de Hodgkin <sup>(4)</sup> :

Dépolarisation, immédiatement : accroissement de la perméabilité au  $\text{Na}^+$  externe; après délai : accroissement de la perméabilité au  $\text{K}^+$  du milieu interne.

Suivant la représentation formelle, déjà donnée, de la polarisation cellulaire <sup>(2)</sup>, on peut supposer qu'après le passage du courant d'action, la couche d'anions protéolipoidiques (libérés de leur nuage d'ions) provoque une inversion du potentiel de membrane. Cette inversion a été trouvée expérimentalement par G. Marmont <sup>(3)</sup>. Il y a possibilité de pénétration des cations qui en venant neutraliser les anions empêchent la floculation du milieu cellulaire.

Reprenons l'étude du nuage d'ions  $\text{K}^+$ , en faisant agir une électrode

<sup>(2)</sup> *A. J.*, III, 1950, p. 611.

<sup>(3)</sup> SCHATZMANN, *Le spectre des naines blanches et leur débit d'énergie*, Copenhague, 1950.

<sup>(4)</sup> *Archives des sciences physiologiques*, 3, n° 2, 1949.

<sup>(2)</sup> *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 802.

<sup>(3)</sup> *Journal of cellular and comparative physiology*, 34, n° 3, 1949, p. 351.

négative, on soumet l'unité de volume du nuage d'ions à une force proportionnelle au champ électrique extérieur; cette force dont l'action est indépendante de la présence de l'anion (Falkenhagen) a pour expression

$$f dr = \varepsilon \frac{e_i}{4\pi} \frac{\chi^2 e^{-\chi^2}}{r} dr.$$

Cette force implique au nuage d'ions la vitesse

$$v = \int_0^\infty \frac{\varepsilon e_i \chi^2 e^{-\chi^2}}{6\pi\eta_0} dr.$$

Cette vitesse est proportionnelle à l'épaisseur du nuage ainsi qu'à la surface qu'il recouvre, ce qui est en accord avec l'expérience : les nerfs les plus rapides étant ceux qui présentent la plus grande surface de membrane.

Après le passage du courant d'action et en l'absence du champ extérieur, la membrane va se repolariser après un délai pendant lequel le nerf est inexcitable, « la période réfractaire ». Le renversement de signe du potentiel de membrane provoque dans le milieu intérieur, surtout pour les micelles proches de la couche périphérique, la relaxation des cations. D'où sortie des ions  $K^+$  (expérience d'Hodgkin) qui va reformer la gaine diffuse positive du nerf à l'état de repos.

2° Considérons l'atmosphère d'ions  $K^+$  comme contenant  $N$  ions par centimètre cube à l'état de repos du nerf. Chaque ion peut être assimilé à un résonateur de charge  $e$  et de masse  $m$ , qui est attiré par un gros anion négatif proportionnellement à sa distance de ce centre fixe. Soit  $\omega_0$  la pulsation propre de ce vibreur,  $1/\chi$  l'épaisseur du nuage d'ions,  $2\rho m$  la force amortissante. Si l'on fait agir sur ce nerf un courant sinusoïdal de pulsation  $\omega$  suivant l'expérience de Cole et Curtiss <sup>(4)</sup> sur la Nitella, les ions  $K^+$  vont se mettre en vibrations forcées. Étudions les modifications dues aux résonateurs sur les lois de propagation de l'onde électrique : si  $\vec{H}$  est le champ extérieur, nous avons les relations.

$$D\vec{h} = \text{rot}\vec{H}, \quad \mu_0\vec{H} = \text{rot}\vec{h}.$$

La constante diélectrique  $D$  est donnée par

$$D = h_0 + \frac{16\pi N \theta^2 k^2 T^2 \chi^4}{m(\omega_0^2 - \alpha i \omega \rho - \omega^2)};$$

$D$  est imaginaire, ce qui entraîne une vitesse de propagation imaginaire. Il y a donc en même temps propagation et absorption. Le coefficient réel  $D_p$  correspondant à la diffusion de la propagation est analogue à un indice de réfraction et le coefficient imaginaire  $D_a$  correspond à l'absorption.

(4) CURTISS et K. S. COLE, *Journal of cellular and comparative physiology*, n° 2, 1949.

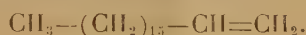


Si l'on construit la courbe de  $D_p$  en fonction de  $\omega$ , elle traverse la droite  $D_p=1$  au voisinage de  $\omega=\omega_0$ , marquant la variation rapide de la vitesse de phase des résonateurs. En ce point où les résonateurs sont en résonance avec le courant, la vitesse de transport de l'énergie est maximum.

La courbe de  $D_a$  en fonction de  $\omega$  montre une bande d'absorption pour  $\omega=\omega_0$ . Cette bande d'absorption, comparable à celle de Brillouin, semble représenter à l'échelle ionique la pseudo-capacité trouvée expérimentalement par Cole et Curtiss et qui n'avait pu être explicitée à l'échelle macroscopique.

THERMODYNAMIQUE. — *Étude des points de transition présentés par l'hexadécène et l'octadécène solides.* Note de MM. **RAYMOND BRESSON** et **JEAN JAFFRAY**, présentée par M. Gustave Ribaud.

L'hexadécène 1-n :  $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{13}-\text{CH}=\text{CH}_2$  utilisé dans cette étude a été préparé par l'un de nous <sup>(1)</sup> en employant la méthode de Krafft <sup>(2)</sup> (décomposition par la chaleur du blanc de baleine). Nous avons obtenu comme sous-produit une masse non négligeable d'octadécène 1-n :



Les constantes des produits purifiés sont :

	Hexadécène.	Octadécène.
Température de fusion .....	4°C	18°C
Température d'ébullition (sous 15 mm de Hg) ..	155-6°C	179-80°C
Indice de réfraction .....	$n_D^{14}=1,4427$	$n_D^{22}=1,4432$

1. *L'analyse thermique différentielle* de ces deux carbures à l'état solide a été réalisée par la méthode du bloc à deux trous depuis  $-150^\circ\text{C}$  jusqu'à la température ordinaire, le produit de référence étant l'acide palmitique ou l'acide stéarique qui ne présentent pas de transformations dans ce domaine. Elle a mis en évidence pour chaque carbure, avant la fusion, un accident dont l'allure correspond à une anomalie de chaleur spécifique, sans existence de chaleur latente, c'est-à-dire probablement à une transition du deuxième ordre. La température de transition est  $-22,5^\circ\text{C} \pm 0,5^\circ\text{C}$  pour l'hexadécène et  $-6,5 \pm 0,5^\circ\text{C}$  pour l'octadécène.

Le décalage des points de transition quand on passe de l'hexadécène à l'octadécène est donc de  $16^\circ$  alors que celui des points de fusion est de  $14^\circ$ .

Ubbelohde <sup>(3)</sup> avait déjà parlé de l'anomalie de chaleur spécifique de l'hexadécène et la situait à  $-19^\circ\text{C}$ .

<sup>(1)</sup> Au laboratoire de M. Truffault.

<sup>(2)</sup> *Ber.*, **16**, p. 3023.

<sup>(3)</sup> *Trans. Far. Soc.*, **34**, 1938, p. 282.

II. *La dilatométrie* de ces deux carbures à l'état solide a été réalisée dans le mercure et dans l'alcool éthylique dilué d'eau, par températures croissantes, de part et d'autre des points de transition. Cette opération montre la parfaite continuité de volume et met en évidence une anomalie de dilatation cubique à des températures ( $-22,5^{\circ}\text{C}$  et  $-6^{\circ}\text{C}$ ) qui coïncident à  $1/2$  degré près avec celles qu'a indiquées l'analyse thermique. Cette anomalie consiste dans les deux cas en un maximum du coefficient de dilatation suivi d'une décroissance rapide. Dans le cas de l'octadécène, une dérivation graphique a permis d'obtenir l'ordre de grandeur de ce coefficient; sa valeur maximum est d'environ  $12 \cdot 10^{-4}$  et la décroissance relative à la transition de 30 %. Ces résultats suggèrent aussi l'existence de transitions du second ordre.

III. Nous avons encore réalisé l'analyse thermique différentielle de mélanges solides des deux carbures obtenus en mélangeant, en proportions diverses, les carbures liquides. Dans tous les cas, on observe une seule anomalie de chaleur spécifique à une température intermédiaire entre  $-22^{\circ}\text{C}$  et  $-6^{\circ}\text{C}$ . Il y a alors formation de cristaux mixtes dont les propriétés se déduisent (en première approximation) de celles des constituants, par la règle des mélanges.

L'analyse thermique différentielle constitue donc une méthode approchée d'analyse quantitative des mélanges solides des deux carbures.

**ÉLECTRICITÉ. — Propriétés semi-conductrices de la thorine sous vide.**

Note (\*) de M. GUY MESNARD, présentée par M. Gustave Ribaud.

En liaison avec ses autres propriétés, notamment thermioniques (<sup>1</sup>), nous avons étudié la conductivité de la thorine sous vide. Les tubes expérimentaux comprenaient deux fils parallèles de tungstène, de 0,1 mm de diamètre, distants de 0,25 mm en moyenne, complètement enrobés dans un même cylindre de thorine déposée par électrophorèse : ces fils permettaient le chauffage (en courant alternatif) de la thorine et servaient aussi d'électrodes pour les mesures. La résistance était déterminée en continu par l'intermédiaire de la caractéristique  $i(V)$ , en alternatif en faisant apparaître les courbes de tension et de courant sur un oscillographe bicourbe, ce qui permettait, en outre, de déterminer le déphasage (et, par suite, le pouvoir inducteur spécifique de la thorine) et de préciser éventuellement les déformations de la sinusoïde (loi d'Ohm non vérifiée, effet redresseur). En établissant un gradient de température entre les deux fils, on pouvait examiner l'influence de cette dissymétrie et, en particulier, mesurer la f. é. m. obtenue entre eux (effet thermoélectrique), la conductivité thermique de la thorine (à partir des puissances appliquées) et le rôle des

---

(\*) Séance du 30 avril 1951.

(<sup>1</sup>) G. MESNARD, *Comptes rendus*, 231, 1950, p. 768 et 833.



interfaces tungstène-thorine. Des précautions spéciales ont été prises eu égard aux grandes résistances mesurées (isolement et écrans) et l'on a tenu compte des influences parasites, telles que celles des tensions de chauffage.

Nous avons d'abord opéré en ne faisant passer, dans la thorine, qu'un courant de quelques microampères par centimètre carré au maximum, de façon à éviter toute modification de structure causée par ce courant (par exemple polarisation). Nous avons trouvé que la conductivité dépendait beaucoup de la température actuelle et des traitements thermiques antérieurs. Ceux-ci provoquent d'abord une diminution progressive de la conductivité à une température donnée, jusque vers  $2000^{\circ}\text{K}$ ; puis elle tend à augmenter et d'autant plus que l'on considère des revêtements moins épais. Par exemple, pour un dépôt assez épais, les conductivités obtenues à  $1500^{\circ}\text{K}$  à la suite de traitements poussés jusqu'à  $2200^{\circ}\text{K}$  s'étendaient de  $5 \cdot 10^{-7}$  à  $3 \cdot 10^{-5} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ . Les conductivités initiales relativement grandes peuvent s'expliquer par la présence d'un excès d'oxygène dans la thorine; la décroissance provient toutefois probablement de la cristallisation progressive de la thorine; enfin, la croissance est due à la présence d'un excès de thorium libre produit par un traitement assez poussé (les caractéristiques, auparavant rectilignes, s'incurvent alors vers l'axe des V).

Les courbes représentant le logarithme de la conductivité en fonction de l'inverse de la température absolue, après un certain traitement, sont, en général, formées de deux droites se raccordant suivant une courbe, la droite de pente la plus élevée correspondant aux hautes températures (éventuellement celle-ci est obtenue dans toute la zone explorée  $1200\text{-}2000^{\circ}\text{K}$ , spécialement pour un dépôt mince traité à haute température) : ces résultats s'expliquent par l'existence de deux mécanismes de passage du courant auxquels correspondent deux énergies d'activation, de l'ordre de 1 et 3 eV. Une analyse détaillée nous donne à penser, en accord avec les conceptions de Loosjes et Vink <sup>(2)</sup>, que ces deux mécanismes sont, à basse température, un mouvement d'électrons à travers les grains (et d'un grain à l'autre) et, à haute température, un mouvement, entre les grains d'électrons, qui ont été émis par la thorine et sont d'autant plus nombreux qu'elle a été traitée à plus haute température (un tel courant ne suit pas la loi d'Ohm). On ne peut guère comparer nos résultats avec ceux des mesures antérieures, qui étaient faites dans des conditions différentes, si ce n'est ceux obtenus par Danforth et Morgan en régime pulsé <sup>(3)</sup>; ils trouvent des conductivités plus grandes, ce qui s'explique par la plus grande densité de leurs couches; la grosseur des grains intervient aussi en agissant sur la porosité du dépôt et, par suite, sur la contribution relative des deux mécanismes.

---

<sup>(2)</sup> R. LOOSJES et H. J. VINK, *Philips Res. Rep.*, **4**, 1949, p. 449-475.

<sup>(3)</sup> W. E. DANFORTH et F. H. MORGAN, *Phys. Rev.*, **79**, 1950, p. 142-144.

L'effet thermoélectrique n'était pas conforme aux prévisions de la théorie semi-conductrice, spécialement dans la zone des hautes températures et après des traitements poussés; les f. é. m. étaient d'ailleurs importantes (plusieurs millivolts par degré pour des températures moyennes) et augmentaient avec la température, d'autant plus que celle-ci était plus élevée. Il s'agit, en fait, d'un effet d'interface : on peut admettre qu'au voisinage de chaque interface existe une différence de potentiel, qui augmente avec la température et provient de ce que le tungstène capte quelques électrons émis par la thorine. La résistance en alternatif était sensiblement la même qu'en continu, mais un effet redresseur se manifestait et augmentait avec le gradient : il s'explique par les différences de potentiel d'interfaces et par le fait que le gaz électronique est plus abondant dans la région la plus chaude, ce qui crée un sens privilégié pour le courant, sans qu'il y ait à faire intervenir de couches interfaciales résistantes. Signalons enfin que, pour des courants de quelques microampères par centimètre carré, se produit une activation résultant d'un transport appréciable d'ions : le courant augmente spontanément à tension constante, dans un rapport considérable. L'agitation thermique limite l'évolution et, en l'absence du courant d'activation, la détruit progressivement; il en résulte, en particulier, que l'effet d'un courant donné est d'autant plus important que la température est plus basse. Le courant d'activation crée une dissymétrie et la conductivité n'est pas la même dans les deux sens; la loi d'Ohm n'est d'ailleurs pas vérifiée et un important effet redresseur se manifeste.

MAGNÉTISME. — *Sur l'origine de l'activation intermittente dans les ferromagnétiques.* Note(\*) de M. ROBERT FORRER, présentée par M. Gustave Ribaud.

L'apparition du ferromagnétisme dans les métaux et alliages du groupe du fer est due à des causes multiples dont nous citons celles qui sont bien connues : état solide (cristal), moment magnétique atomique, interactions entre voisins de distances appropriées. A ces causes s'ajoute encore celle de l'activation intermittente (A. i.), notion introduite récemment (<sup>1</sup>). En particulier l'étude des alliages (<sup>2</sup>) a confirmé que cette A. i. ne produit du ferromagnétisme que quand elle se fait vers l'état  $4p$  après avoir rempli l'état  $4s^2$ .

L'A. i. est donc un fait plus général que le ferromagnétisme et la question de son *origine* se pose.

Il est probable que la distance atomique joue un double rôle : d'une part les interactions ne sont possibles qu'entre certaines limites de distances, mais

---

(\*) Séance du 30 avril 1951.

(<sup>1</sup>) R. FORRER, *Comptes rendus*, 230, 1950, p. 1254 et 1584.

(<sup>2</sup>) R. FORRER, *Comptes rendus*, 231, 1950, p. 1130 et 1444.



d'autre part l'A. i. pourrait être provoquée ou facilitée par certaines distances atomiques.

Or, nous sommes maintenant conduits à penser que la tendance principale à produire une A. i. est due à l'état électronique de l'atome lui-même :

L'A. i. comporte une dissociation intermittente des paires d'électrons à l'état  $3d$ . Nous attribuons sa cause au moment magnétique de l'atome même et nous admettons simplement que l'A. i. totale  $a$  est proportionnelle, 1° au nombre  $n''$  des paires d'électrons, et 2° au nombre  $n'$  des électrons solitaires; donc

$$(1) \quad a = \text{const. } n' n''.$$

Dans la ligne des éléments V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni,  $n''$  augmente de 0 à 5, tandis que  $n'$  diminue de 5 à 0; l'A. i. totale  $a$  aurait donc une allure parabolique en fonction du nombre d'électrons à l'état  $3d$  (fig. 1). Or, l'A. i. se fait immédiatement vers l'état  $4p$  dans les combinaisons du type NiAs(B8), MnSb par exemple où Mn est entouré de six atomes Sb riches en électrons S extérieurs; l'atome de Mn est ainsi dispensé d'une A. i. vers l'état  $s^2$ . Les nombres  $N$  d'interactions qu'on peut déduire des points de Curie de quelques combinaisons de cette espèce ( $\theta = 70^\circ\text{C}$  pour CrTe;  $\theta = 314^\circ$  pour MnSb et  $\theta = 328^\circ$  pour FeS<sub>1,1</sub>) semblent confirmer cette allure parabolique.

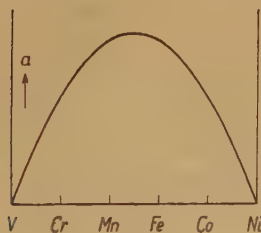


Fig. 1.

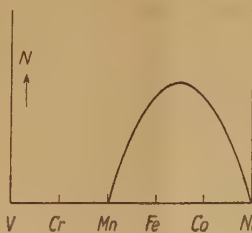


Fig. 2.

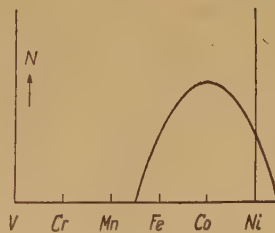


Fig. 3.

Pour les ferromagnétiques normaux par contre, l'A. i. vers  $4s^2$  se fait à partir de deux paires d'électrons  $3d$ , elle se fait donc vers  $4p$  (avec la possibilité de créer par des interactions un champ moléculaire positif) à partir des nombres de paires qui dépassent le nombre deux. Le nombre des interactions  $N$  sera donc donné par

$$(2) \quad N = \text{const. } (n'' - 2) n' \quad (\text{fig. 2}).$$

Le manganèse métallique en effet n'est pas ferromagnétique, tandis que le fer possède un fort champ moléculaire.

Les métaux et alliages du cube à faces centrées (Co- $\gamma$ , Ni, Fe-Ni- $\gamma$ , Co-Ni- $\gamma$ ) possèdent encore une activation permanente d'un demi-électron en moyenne. La parabole est donc déplacée d'une demi-unité vers la droite (voir fig. 3). Le

cobalt avec son point de Curie le plus élevé est en effet situé au sommet de cette parabole.

Remarquons qu'il faut encore tenir compte d'un petit terme de second ordre; en effet par l'A. i. même le nombre moyen d'électrons solitaires augmente, le point figuratif se déplace donc pour les ferromagnétiques légèrement à gauche sur les courbes des figures 1, 2 et 3.

Comme nous avons déjà dit, le nombre d'interactions est limité par le nombre d'atomes à bonne distance, de sorte qu'une vérification quantitative de notre hypothèse n'est pas possible. Toutefois l'apparition du ferromagnétisme est bien confinée dans les régions indiquées par les équations (1) et (2).

L'activation intermittente est donc en premier lieu un effet interne de l'atome, dépendant du nombre atomique. Il est probable qu'elle exerce par les interactions un effet appréciable sur la distribution spatiale des atomes voisins, par conséquent sur le choix du réseau cristallin. Inversement, elle peut être modifiée de son côté par le réseau qui dépend aussi d'autres facteurs.

Il est intéressant de constater que le moment magnétique atomique n'intervient ainsi que d'une façon très indirecte dans la production du champ moléculaire positif.

ÉLECTROMAGNÉTISME. — *Sur les ondes guidées par des circuits hélicoïdaux.*

Note de M. ÉLIE ROUBINE, présentée par M. Louis de Broglie.

Dans des Notes antérieures <sup>(1)</sup> nous avons étudié le champ créé par un fil enroulé en hélice, en tout point de l'axe de cette hélice, lorsque le fil est le siège d'une onde progressive de courant. Les applications actuelles des circuits hélicoïdaux (ligne à retard continue, tube à ondes progressives, antenne en hélice, etc.) justifient l'examen de modèles plus généraux. Envisageons le circuit limité par la surface obtenue en imprimant à un certain profil un mouvement hélicoïdal d'axe Oz et de pas réduit  $h$ . Supposons qu'une onde électromagnétique se propage parallèlement à Oz en respectant la symétrie du circuit. En coordonnées semi-polaires  $r, \theta, z$ , chacune des composantes du champ peut être écrite sous la forme :  $e^{-i\beta z} f(r, z/h - \theta)$ . La fonction  $f$  étant uniforme par rapport à la variable  $\theta$  admet nécessairement la période  $2\pi$ . Il est donc naturel de la développer en série de Fourier par rapport à la variable  $z/h - \theta$ , invariante dans le déplacement hélicoïdal défini plus haut. On écrira ainsi :

$$E_r = e^{-i\beta z} \sum_{n=-\infty}^{+\infty} a_n(r) e^{in\left(\frac{z}{h} - \theta\right)}.$$

<sup>(1)</sup> *Comptes rendus*, 224, 1947, p. 1101; 232, 1951, p. 221.



De même pour les autres composantes :  $E_\theta$ ,  $E_z$ ,  $H_r$ ,  $H_\theta$ ,  $H_z$ , en remplaçant  $a_n$  respectivement par  $b_n$ ,  $c_n$ ,  $L_n$ ,  $M_n$ ,  $N_n$ . Supposant que la convergence des séries de Fourier permette de dériver deux fois, on peut satisfaire aux équations de Maxwell au moyen des expressions suivantes dans lesquelles entrent seulement quatre séries de constantes  $A_n$ ,  $B_n$ ,  $C_n$ ,  $D_n$ .

$$(1) \quad \begin{cases} a_n(r) = A_n I_{n-1} + B_n I_{n+1} + C_n K_{n-1} + D_n K_{n+1}, \\ b_n(r) = -j(A_n I_{n-1} - B_n I_{n+1} + C_n K_{n-1} - D_n K_{n+1}), \\ c_n(r) = j \frac{\gamma_n}{n} [(A_n + B_n) I_n - (C_n + D_n) K_n]. \end{cases}$$

$$(2) \quad \begin{cases} L_n(r) = \frac{1}{j\omega\mu\left(\frac{n}{h} - \beta\right)} \left\{ \begin{aligned} & A_n \left[ \left( \frac{\gamma_n^2}{2} + k^2 \right) I_{n-1} + \frac{\gamma_n^2}{2} I_{n+1} \right] \\ & - B_n \left[ \frac{\gamma_n^2}{2} I_{n-1} + \left( \frac{\gamma_n^2}{2} + k^2 \right) I_{n+1} \right] \\ & + C_n \left[ \left( \frac{\gamma_n^2}{2} + k^2 \right) K_{n-1} + \frac{\gamma_n^2}{2} K_{n+1} \right] \\ & - D_n \left[ \frac{\gamma_n^2}{2} K_{n-1} + \left( \frac{\gamma_n^2}{2} + k^2 \right) K_{n+1} \right] \end{aligned} \right\}, \\ M_n(r) = - \frac{1}{\omega\mu\left(\frac{n}{h} - \beta\right)} \left\{ \begin{aligned} & A_n \left[ \left( \frac{\gamma_n^2}{2} + k^2 \right) I_{n-1} - \frac{\gamma_n^2}{2} I_{n+1} \right] \\ & - B_n \left[ \frac{\gamma_n^2}{2} I_{n-1} - \left( \frac{\gamma_n^2}{2} + k^2 \right) I_{n+1} \right] \\ & + C_n \left[ \left( \frac{\gamma_n^2}{2} + k^2 \right) K_{n-1} - \frac{\gamma_n^2}{2} K_{n+1} \right] \\ & + D_n \left[ \frac{\gamma_n^2}{2} K_{n-1} - \left( \frac{\gamma_n^2}{2} + k^2 \right) K_{n+1} \right] \end{aligned} \right\}, \\ N_n(r) = \frac{\gamma_n}{\omega\mu} [(A_n - B_n) I_n - (C_n - D_n) K_n]. \end{cases}$$

où  $I_n$ ,  $K_n$ , ... sont les fonctions de Bessel modifiées de la variable  $\gamma_n r$  avec

$$\gamma_n^2 = \left( \frac{n}{h} - \beta \right)^2 - k^2 \quad \left( k = \frac{2\pi}{\lambda} \right)$$

*Remarque.* — Introduisant le symbole  $i = \pm j$  <sup>(2)</sup>, on peut former la combinaison

$$E_r + iE_\theta = F(r, \theta, z) = e^{-i\beta z} \Phi(r, u),$$

où  $u = (z/h) - \theta$ . La fonction  $F$  satisfait alors à l'équation de propagation :

$$(3) \quad \Delta F + \frac{2i}{r^2} \frac{\partial F}{\partial \theta} + \left( k^2 - \frac{1}{r^2} \right) F = 0$$

<sup>(2)</sup> BATEMAN, *Electrical and Optical Wave Motion* (Cambridge, 1915), Ch. I.

tandis que la composante  $E_z$  satisfait à l'équation ordinaire des ondes

$$\Delta E_z + k^2 E_z = 0.$$

La fonction  $\Phi$  est solution d'une équation de la forme

$$(4) \quad \frac{\partial^2 \Phi}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial \Phi}{\partial r} + \left( \frac{1}{r^2} + \frac{1}{h^2} \right) \frac{\partial^2 \Phi}{\partial u^2} - 2 \left( \frac{i}{r^2} + j \frac{\beta}{h} \right) \frac{\partial \Phi}{\partial u} + \left( k^2 - \beta^2 - \frac{1}{r^2} \right) \Phi = 0$$

qui est à l'équation de Goldstein<sup>(3)</sup> ce que l'équation des ondes est à l'équation de Laplace.

La détermination des coefficients  $A_n, \dots, D_n$  est lié à l'examen des conditions aux limites du problème. Les réalisations pratiques suggèrent de distinguer trois types de problèmes :

a. Problème « coaxial » (Ex. : ligne à retard continue) où l'on utilise les expressions générales (1) et (2) des solutions.

b. Problème « intérieur » (Ex. : guide circulaire cannelé intérieurement en hélice). La régularité de la solution sur l'axe  $Oz$  impose de prendre :  $C_n = D_n = 0$ . Corrélativement on prendra :  $A_n = B_n = 0$  dans l'étude d'un problème extérieur.

c. Problème « mixte » (Ex. : fil enroulé en hélice). Ce problème peut être abordé en essayant de raccorder des solutions intérieure et extérieure à travers la surface d'un certain cylindre.

**SPECTROSCOPIE.** — *Les perturbations dans le domaine d'absorption infrarouge.*

Note de M. **PIERRE BARCHEWITZ**, présentée par M. Jean Cabannes.

Les fréquences de vibration peuvent être perturbées sous l'action de phénomènes d'influence intra ou intermoléculaire, ou par suite d'association intra ou intermoléculaire, donnant lieu, dans certains cas, au phénomène de liaison hydrogène.

Un vibreur formé de deux atomes A et B, liés par une force de rappel définie par une constante de force  $k_0$ , peut subir une perturbation due à l'action des molécules voisines (phénomène d'influence intermoléculaire), ou à l'action de liaisons appartenant à la même molécule que le vibreur AB (phénomène d'influence intermoléculaire).

Cette perturbation peut être due à un effet de dispersion, à un effet dipolaire, à un effet d'induction, etc. <sup>(1)</sup>, dans tous les cas la nature de la force agissant entre les deux atomes A et B n'est pas modifiée, seule sa valeur varie, ce qui entraîne un déplacement de la bande d'absorption infrarouge caractéristique du vibreur AB vers les grandes ou les basses fréquences.

<sup>(3)</sup> GOLDSTEIN, *Proc. Royal Soc. of London*, 123, 1929.

<sup>(1)</sup> R. FREYMAN, *Spectre infrarouge*, C. N. R. S., 1947.



Donnons l'exemple des bandes (CH), dont les positions sont les suivantes :

Carbures saturés.....	2905 cm <sup>-1</sup>	Pentachloréthane.....	2985 cm <sup>-1</sup>
Chloroforme.....	3019 cm <sup>-1</sup>	Éthylénique.....	3030 cm <sup>-1</sup>
Acétylénique.....	3330 cm <sup>-1</sup>		

Ces déplacements sont particulièrement caractéristiques pour les dérivés monosubstitués du benzène, la bande (CH) aromatique se déplace vers les fréquences élevées si le substituant est électronégatif (Cl, Br, I, NO<sup>2</sup>) et vers les basses fréquences, si le substituant est au contraire électropositif (CH<sup>3</sup>, NH<sup>2</sup>).

Il y a phénomène d'association, si le vibreur AB est perturbé par suite de la formation d'une liaison plus ou moins forte entre l'atome B et un nouvel atome C appartenant à une molécule voisine (association intermoléculaire) ou à un atome C appartenant à la même molécule que le vibreur AB (association intramoléculaire). On peut interpréter ce type de perturbation, du point de vue de la mécanique rationnelle : la liaison AB est complètement modifiée et remplacée par un vibreur A—B...C, ce vibreur est défini par les constantes de force  $k$  relative à la liaison A—B et la constante  $g$  relative à la liaison B...C.

Si l'on désigne par  $M$  la masse atomique des deux atomes A et C, et  $m$  la masse de B, la fréquence correspondant à ce vibreur est

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{(M+m)(k+g)}{Mm}}.$$

Dans le cas de l'oscillateur AB, la fréquence correspondante est

$$\nu_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{(M+m)k_0}{Mm}}.$$

L'expérience montre que  $\nu$  est toujours plus petit que  $\nu_0$ , il doit en résulter que  $k < k_0$  et  $g < k_0 - k$ .

Le phénomène d'association moléculaire est de plus caractérisé par l'existence d'une bande très large (cas de la bande d'association OH). Si l'association est du type intermoléculaire, l'augmentation de la dilution dans un solvant neutre, ou l'augmentation de température, a pour effet de rompre statistiquement de plus en plus de liaisons B...C, entraînant la disparition de la bande associée correspondante; le déplacement de la bande associée par rapport à la bande correspondant au vibreur AB libre est proportionnel à l'énergie de la liaison <sup>(2)</sup>.

Dans le cas où l'association est du type intramoléculaire, la liaison B...C peut être suffisamment forte, de sorte que la bande d'association subsiste même

(<sup>2</sup>) BADGER et BAUER, *J. Chem. Phys.*, 5, 1937, p. 839.

aux très fortes dilutions, ou si le composé est à l'état de vapeur; ce cas particulier du phénomène d'association moléculaire constitue le phénomène de chélation ou liaison hydrogène.

C'est ainsi que l'hydrate de chloral existe sous la forme chélatée, ce qui explique la grande stabilité de ce corps; l'hydrate de bromal plus instable possède une bande OH non associé pour les fortes dilutions.

SPECTROSCOPIE. — *Influence de la largeur de fente sur la détermination spectrométrique des bandes d'absorption.* Note de M. GILBERT AMAT, présentée par M. Jean Cabannes.

Au lieu de déterminer l'intensité d'une bande d'absorption au moyen d'une extrapolation à largeur de fente nulle, suivie d'une intégration par rapport à la fréquence, il peut être préférable de mesurer directement l'absorption totale en utilisant des fentes relativement larges.

La détermination spectrométrique des coefficients d'absorption nécessite une correction pour tenir compte de la largeur finie des fentes du spectrographe. Qu'elle soit effectuée graphiquement ou par le calcul, cette correction consiste en une extrapolation (pour des fentes de largeur nulle) de la réponse du spectrographe pour des largeurs de fente finies, extrapolation qui a pour résultat d'éliminer les effets d'intégration accidentelle par rapport à la fréquence, introduits par des fentes de largeur finie.

Ensuite, si l'on convient de mesurer par une aire, et non par l'ordonnée d'un maximum, l'intensité d'une bande d'absorption, on est amené à effectuer une intégration systématique du coefficient d'absorption par rapport à la fréquence.

Au lieu de procéder comme il vient d'être dit, il peut être, dans certains cas, plus avantageux de mesurer directement l'absorption totale en utilisant des fentes relativement larges (de telle sorte que l'une au moins des fentes ait une largeur correspondant à un domaine spectral plus étendu que celui occupé par la bande d'absorption).

Nous représenterons la réponse du spectrographe respectivement par les fonctions de la fréquence  $I(\nu)$ ,  $J(\nu)$ ,  $E(\nu)$ , suivant que les largeurs de fentes seront supposées infiniment petites pour l'entrée et la sortie [réponse théorique  $I(\nu)$ ], finie pour l'entrée et infiniment petite pour la sortie [ $J(\nu)$ ], finies pour l'entrée et pour la sortie [réponse expérimentale  $E(\nu)$ ]. La loi de variation  $I(\nu)$  tient compte de la courbe d'émission de la source, de la transmission de l'atmosphère et de l'optique du spectrographe, y compris le système dispersif et la cuve d'absorption, et de la courbe de réponse du récepteur.

Les indices  $o$  et  $a$  seront respectivement relatifs à l'énergie transmise en l'absence de la substance absorbante étudiée et à l'énergie absorbée par la



substance étudiée, l'indice  $m$  sera relatif au maximum de l'absorption. Enfin, nous poserons

$$I_a = KI_o,$$

nous supposons que la courbe représentant les variations de  $K$  en fonction de la fréquence est symétrique, et nous désignerons par  $d$  l'amplitude du domaine spectral à l'intérieur duquel l'absorption a une valeur mesurable,  $d$  étant exprimé avec la même unité que les largeurs  $f_1$  et  $f_2$  des fentes d'entrée et de sortie.

Dans un domaine où la loi de variation de  $I_o$  avec la fréquence peut être considérée comme linéaire, on montre aisément :

1° que la courbe représentative de  $J_a(\nu)$  admet, si  $f_1 > d$ , un palier horizontal ayant pour ordonnée

$$J_{am} = I_{om} \int_{\nu_m - \frac{d}{2}}^{\nu_m + \frac{d}{2}} K d\nu;$$

2° que la courbe représentative de  $E_a(\nu)$  présente, si  $f_1 = f_2 > d$ , deux portions rectilignes obliques symétriques par rapport à la direction des axes de coordonnées, le point d'intersection de leurs prolongements ayant pour ordonnée

$$E'_{am} = f I_{om} \int_{\nu_m - \frac{d}{2}}^{\nu_m + \frac{d}{2}} K d\nu$$

Or

$$E_{om} = I_{om} f^2,$$

d'où

$$\int_{\nu_m - \frac{d}{2}}^{\nu_m + \frac{d}{2}} K d\nu = \frac{E'_{am}}{E_{om}} f = A,$$

$A$  représente l'énergie totale absorbée par la substance étudiée dans la bande considérée, pour une énergie  $I_o$  constante et égale à l'unité.

Si donc on mesure  $E'_{am}$  et  $E_{om}$  pour des valeurs croissantes de la largeur  $f$  des fentes, l'expression  $(E'_{am}/E_{om}) f$  sera constante à partir d'une certaine valeur de  $f$  et cette valeur constante  $A$  peut être utilisée pour mesurer l'absorption totale relative à la bande. Cette méthode sera valable si la bande étudiée est nettement séparée et suffisamment étroite par rapport aux largeurs de fentes réalisables, et si les variations de  $I_o(\nu)$  peuvent être considérées comme linéaires dans le domaine utilisé.

La méthode a été employée afin de déterminer l'absorption infrarouge relative à la première harmonique de vibration (CH) du chloroforme. Les

mesures ont été effectuées sur un spectrographe Beckmann, en utilisant plusieurs largeurs de fente, comprises entre 0,05 et 1 mm. Le gain de l'amplificateur était modifié de façon à obtenir dans les différentes mesures, une élongation constante de l'enregistreur. Nous avons ainsi vérifié :

1° que l'expression  $(E'_{am}/E_{om})f$  est constante pour des valeurs de la largeur de fente supérieures à une certaine valeur  $f_0$ ;

2° que  $f_0$  est du même ordre de grandeur que  $d$  déterminé avec des fentes fines.

SPECTROSCOPIE. — *Étude expérimentale de la perturbation des raies D du sodium par l'azote et l'argon comprimés jusqu'à 1000 kg : cm<sup>2</sup>.*

Note (\*) de MM. STÉPHANE ROBIN, JEAN ROBIN et BORIS VODAR, présentée par M. Gustave Ribaud.

Il nous a semblé utile de poursuivre à haute pression les mesures déjà faites sur l'atome de sodium jusqu'à 17 atm <sup>(1)</sup>. L'appareillage utilisé pour la compression a été déjà décrit <sup>(2)</sup>. Le sodium purifié est introduit dans une cuve en verre (longue de 4 cm environ) par distillation dans le vide; cette cuve est placée dans la bombe et communique avec le gaz comprimé par un long tube capillaire destiné à éviter la sortie de la vapeur métallique. Les deux raies D fusionnent vers 40 atm en une bande dont nous avons mesuré le déplacement et l'élargissement jusqu'à 1000 atm. La figure 1 représente le déplacement du maximum de cette bande en fonc-

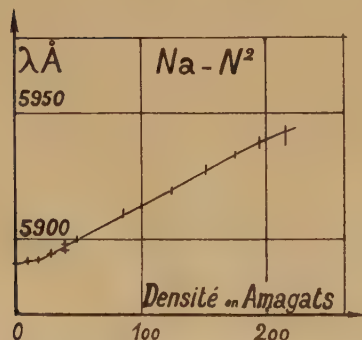


Fig. 1.

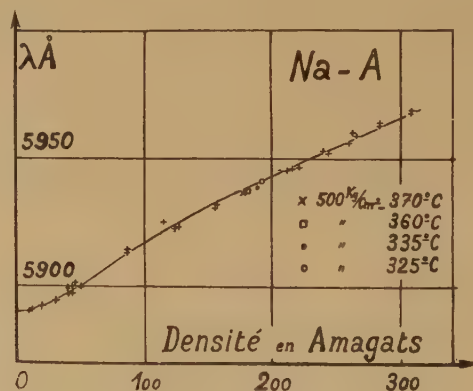


Fig. 2.

tion de la densité relative de l'azote; pour prolonger la courbe au-dessous de 40 atm, nous avons supposé que le maximum d'intensité de la bande

(\*) Séance du 30 avril 1951.

(1) H. MARGENAU et W. WATSON, *Phys. Rev.*, **44**, 1933, p. 92.

(2) B. VODAR et S. ROBIN, *J. Chem. Phys.*, **16**, 1948, p. 996.



correspondait à celui de la raie la plus intense. Avec l'argon, nous avons également mesuré le déplacement (fig. 2) et tracé une cinquantaine de profils de cette bande à diverses températures et pressions en mesurant la densité optique de 10 en 10 Å environ; la figure 3 représente quelques-uns de ces profils. La figure 4 donne la demi-largeur de la bande en fonction de la densité relative de l'argon. Celle-ci ne semble pas avoir été mesurée aux températures et pressions de l'expérience; nous l'avons calculée au moyen de l'équation de Beattie et Bridgeman <sup>(3)</sup>.

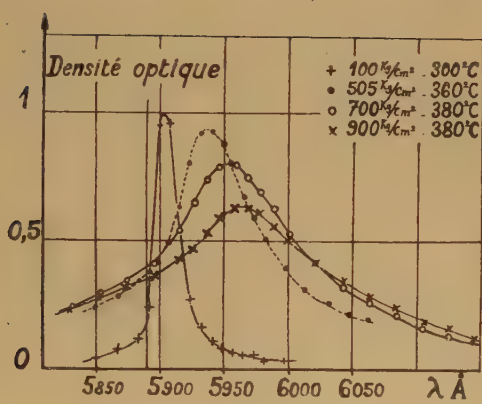


Fig. 3.

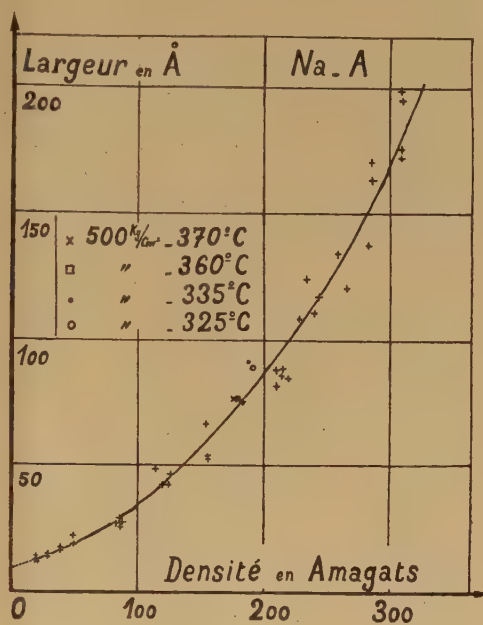


Fig. 4.

Pour effectuer ces mesures, nous avons admis que l'effet perturbateur de la température était négligeable <sup>(4)</sup> par rapport à celui de la pression et, opérant avec une cuve de longueur constante, nous avons dû faire varier la température de 250 à 450° C lorsque la pression passait de 1 à 1000 atm pour maintenir, au voisinage de 1, la densité optique du maximum de la bande. Toutefois, nous avons pu vérifier que l'effet de température est faible dans un intervalle de 50° C (fig. 2 et 4). Dans les conditions de l'expérience, il apparaît, du côté des courtes longueurs d'onde par rapport aux raies D, une large bande d'absorption « satellite » d'intensité faible dont le maximum est situé vers  $5\,565 \pm 10$  Å à 1000 atm et 400° C; cette bande dont l'existence, à notre connaissance, n'avait pas

<sup>(3)</sup> J. BEATTIE et O. BRIDGEMAN, *Proc. Amer. Acad. arts Sci.*, 63, 1928 p. 229.

<sup>(4)</sup> Conformément aux mesures de Hull jusqu'à 15 atm (*Phys. Rev.*, 51, 1937, p. 572).

été signalée jusqu'ici, doit être rapprochée de celles observées par Ch'en du côté des courtes longueurs d'onde de plusieurs raies de métaux alcalins.

Les courbes représentées figures 1 et 2 montrent que, pour des pressions de quelques centaines d'atmosphères, le déplacement n'est pas quadratique en fonction de la densité relative du gaz compresseur et que, d'autre part, l'élargissement n'est pas proportionnel au déplacement. D'ailleurs, cet élargissement est beaucoup moins rapide que celui prévu par la théorie de Margenau en admettant pour coefficient des forces d'attraction de Van der Waals, entre atomes d'argon et de sodium, les valeurs de Lindholm ou de Burckhardt. Il est probable que cet écart est imputable aux forces répulsives non considérées dans la théorie et dont l'importance cesse d'être négligeable pour les pressions que nous utilisons. Le fait que le déplacement du maximum est moins rapide que l'élargissement est en faveur de cette explication. En ce qui concerne les bandes satellites, Ch'en a supposé qu'elles n'apparaissent que pour les niveaux d'énergie de l'électron optique dont le rayon orbital est voisin de la distance de choc optique; cette hypothèse n'est pas valable dans notre cas et, par suite, sa validité est mise en doute par l'existence de notre bande vers 5 565 Å. Par contre, cette bande pourrait être due à des transitions dans la région répulsive des courbes d'énergie potentielle des molécules de Van der Waals Na-A selon Kuhn, Oldenberg et Preston.

ELECTROCHIMIE. — *Surtension dans le système oxydo-réducteur cérium (céreux)-cérium (cérique)*. Note de M. **EUGÈNE LEWARTOWICZ**, présentée par M. Pierre Jolibois.

L'application de la théorie de la surtension de R. Audubert à l'équilibre  $\text{Ce}^{+3} \rightleftharpoons \text{Ce}^{+4} + \theta$  permet de déterminer les valeurs correspondantes des coefficients de transfert et des énergies d'activation. On met en évidence les avantages de l'utilisation d'une électrode réversible d'oxydo-réduction comme électrode de référence.

Après les équilibres ferreux-ferrique <sup>(1)</sup> et quinone-hydroquinone <sup>(2)</sup>, le système céréux-cérique constitue un troisième exemple de l'application de la théorie de R. Audubert <sup>(3)</sup> aux mélanges oxydo-réducteurs.

Les solutions de nitrate céréux et de sulfate céri-ammoniacal sont préparées dans  $\text{SO}_4\text{H}_2\text{IN}$ , la concentration totale en cérium étant toujours égale à 0,01 N. Le potentiel de l'électrode étudiée (platine poli) est déterminé soit par rapport à une électrode à calomel saturée, gardée à une température constante de 18°C, soit par rapport à une électrode de platine non polarisée se

<sup>(1)</sup> *Comptes rendus*, **229**, 1949, p. 362 et 1326.

<sup>(2)</sup> *Comptes rendus*, **230**, 1950, p. 1173.

<sup>(3)</sup> *Journ. Phys. Rad.*, 8<sup>e</sup> série, **3**, 1942, p. 81-89.



trouvant dans la même solution et à la même température que l'électrode étudiée (électrode réversible  $\text{Ce}^{+3}/\text{Ce}^{+4}$ ). A l'aide de ce deuxième dispositif, on mesure directement la surtension à 0,01 mV près, ce qui permet d'explorer la région très voisine de l'équilibre.

Appelons  $V$  le potentiel exprimé par rapport à une électrode à calomel saturée;  $\eta$  la surtension, toujours positive par définition;  $I_a$ —la densité de courant anodique (cas de l'oxydation prédominante) et  $I_c$ —la densité de courant cathodique (cas de la réduction prédominante). En appliquant à ces deux réactions la théorie de R. Audubert on a :

$$I_a = K(\text{Ce}^{+3})e^{-\frac{W-\alpha\mathcal{F}V}{RT}} \left[ 1 - e^{-\frac{(\alpha+\beta)\mathcal{F}\eta}{RT}} \right] \quad \text{et} \quad I_c = K'(\text{Ce}^{+4})e^{-\frac{W'+\beta\mathcal{F}V}{RT}} \left[ 1 - e^{-\frac{(\alpha+\beta)\mathcal{F}\eta}{RT}} \right].$$

Dans ces équations  $K$ ,  $W$  et  $\alpha$  représentent respectivement la constante cinétique, l'énergie d'activation et le coefficient de transfert pour la réaction d'oxydation de  $\text{Ce}^{+3} \rightarrow \text{Ce}^{+4} + \theta$ ;  $K'$ ,  $W'$  et  $\beta$  ont les mêmes significations pour la réaction inverse,  $\mathcal{F}$ ,  $R$  et  $T$  représentent le Faraday, la constante des gaz parfaits et la température absolue.

En prenant ensuite comme système de référence une électrode réversible identique à l'électrode étudiée, on a

$$I_a = k(\text{Ce}^{+3})e^{-\frac{E-\alpha\mathcal{F}\eta}{RT}} \left[ 1 - e^{-\frac{(\alpha+\beta)\mathcal{F}\eta}{RT}} \right] \quad \text{et} \quad I_c = k'(\text{Ce}^{+4})e^{-\frac{E'-\beta\mathcal{F}\eta}{RT}} \left[ 1 - e^{-\frac{(\alpha+\beta)\mathcal{F}\eta}{RT}} \right].$$

Les constantes cinétiques  $k$  et  $k'$  et les énergies d'activation  $E$  et  $E'$  différentes de  $K$ ,  $K'$ ,  $W$  et  $W'$  sont liées à ces dernières par les relations

$$k = K e^{\frac{\alpha\mathcal{F}dV_0}{RdT}}, \quad k' = K' e^{-\frac{\beta\mathcal{F}dV_0}{RdT}},$$

$$W = E + \alpha\mathcal{F} \left( V_0 - T \frac{dV_0}{dT} \right), \quad W' = E' - \beta\mathcal{F} \left( V_0 - T \frac{dV_0}{dT} \right) \quad \text{et} \quad E = E',$$

où  $V_0$  représente le potentiel d'équilibre exprimé par conséquent par rapport à une électrode à calomel saturée.

Deux séries de courbes peuvent être ainsi tracées : les unes représentant le logarithme de la densité de courant en fonction du potentiel de l'électrode; les autres, la même grandeur en fonction de la surtension. Dans le premier cas le point de départ des courbes est le potentiel d'équilibre,  $V_0$ ; dans le deuxième cas toutes les courbes partent de l'origine des abscisses. Il est évident que les courbes exprimées en potentiel sont décalées par rapport aux autres de  $V_0$  dont la valeur dépend généralement de la composition de la solution et de la température.

Pour atteindre les valeurs de différentes grandeurs définies ci-dessus on calcule en admettant que  $\alpha + \beta = 1$  les valeurs du terme  $1 - e^{-\frac{(\alpha+\beta)\mathcal{F}\eta}{RT}}$  qui représente la participation de la réaction inverse dans le courant total.

Ainsi on trouve que  $\alpha$  et  $\beta$  dépendent du rapport des concentrations  $(\text{Ce}^{+3})/(\text{Ce}^{+4})$ . Dans une solution cérique qui ne contient que des traces de

$\text{Ce}^{+4}$  on a  $\alpha = 0,93$ ,  $\beta = 0,07$ ; dans une solution cérique contenant 1 % de  $\text{Ce}^{+3}$   $\alpha = 0,17$ ,  $\beta = 0,83$ ; enfin pour un mélange où  $(\text{Ce}^{+3}) = (\text{Ce}^{+4})$   $\alpha$  et  $\beta$  sont voisins de 0,5. Il est à signaler, et cette remarque est valable dans les cas des systèmes précédemment étudiés, que la somme des valeurs obtenues pour  $\alpha$  et  $\beta$  est d'autant plus proche de l'unité, qu'elles sont déterminées pour des régions moins éloignées de l'équilibre. C'est ainsi que l'utilisation comme état de référence de l'électrode réversible  $\text{Ce}^{+3}/\text{Ce}^{+4}$ , qui assure une meilleure précision et permet donc de limiter les mesures à des surtensions de l'ordre de 10 mV, conduit à des sommes  $\alpha + \beta$  comprises entre 0,98 et 1,02. Par contre l'emploi de l'électrode à calomel nous oblige à explorer une région allant jusqu'à 30-50 mV<sup>(4)</sup> afin d'obtenir assez de points pour pouvoir déterminer une portion apparemment rectiligne, et dans ce cas on trouve des valeurs de  $\alpha + \beta$  qui descendent quelquefois jusqu'à 0,8. Ce résultat est facile à interpréter, lorsqu'on admet conformément à la théorie des fonctions « énergie potentielle-distance » que le coefficient de transfert en partant d'une valeur caractéristique à l'équilibre diminue progressivement quand le courant croît<sup>(5)</sup>.

Les valeurs des énergies d'activation  $W$  et  $W'$  obtenues à partir des courbes exprimées en potentiel varient dans de larges limites pour de différents rapports  $(\text{Ce}^{+3})/(\text{Ce}^{+4})$ . Les valeurs de  $W$  trouvées sont comprises entre 12 et 32 kcal, celles de  $W'$  entre -15 et 5 kcal. Par contre les valeurs de  $E$  obtenues à partir des courbes exprimées en surtension sont sensiblement indépendantes du rapport des concentrations (environ 10 kcal). Il est donc normal de considérer cette dernière grandeur comme caractéristique du système oxydo-réducteur donné. Toutefois il faut remarquer que cette valeur peut varier du simple au double en fonction du pouvoir catalytique de l'électrode. On a constaté aussi que les valeurs de  $\alpha$  et de  $\beta$  dépendent légèrement de ce pouvoir catalytique dont une étude systématique est en cours.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la synthèse de quelques cétones  $\alpha$ -pyridiniques et de leurs dérivés azotés.* Note de M<sup>lle</sup> SUZANNE BERTUCAT, présentée par M. Marcel Delépine.

Préparation des éthyl-, isopropyl et ter.-butyl- $\alpha$ -pyridylcétones, ainsi que celle de leurs oximes, semicarbazones et phénylhydrazones.

En vue d'une étude spectrale<sup>(1)</sup>, j'ai effectué la synthèse de quelques

(4) Il n'est pas possible à l'aide du dispositif utilisé de mesurer dans ces conditions les surtensions inférieures à 5 mV avec une précision suffisante.

(5) *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 1207.

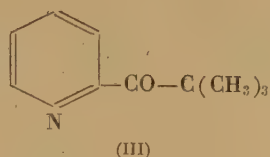
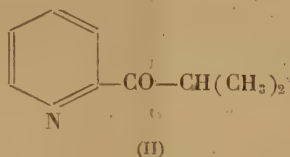
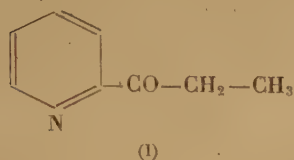
(1) M<sup>me</sup> RAMART-LUCAS et M<sup>lle</sup> BERTUCAT, *Comptes rendus*, 230, 1950, p. 295.



alcoyl- $\alpha$ -pyridylcétones et de leurs dérivés azotés : oximes, semicarbazones et phénylhydrazones.

Les alcoyl- $\alpha$ -pyridylcétones n'ont été l'objet que de très peu de travaux, puisque, à part quelques cétones à radical alcoyle à chaîne normale, mentionnées par Engler et Bauer, il ne semble pas que d'autres dérivés de cette série aient été décrits jusqu'à présent.

J'ai préparé l'éthyl- $\alpha$ -pyridylcétone (I), l'isopropyl- $\alpha$ -pyridylcétone (II) et la tert. butyl- $\alpha$ -pyridylcétone (III).



Les cétimines correspondantes à ces cétones ont été obtenues en faisant agir le réactif de Grignard sur l' $\alpha$ -cyanopyridine, avec des rendements variant de 40 à 50 % du premier au troisième terme. Par hydrolyse, ces cétimines se transforment facilement en cétones.

Les oximes de ces composés [dont seule celle de (I) avait été signalée] ont été préparées par action du chlorhydrate d'hydroxylamine en solution hydro-alcoolique sur les cétimines correspondantes.

La tert. butyl- $\alpha$ -pyridylcétotoxime traitée par l'anhydride acétique a conduit (comme dans le cas de l'éthyl- $\alpha$ -pyridylcétotoxime) au dérivé O-acétylé de cette oxime.

J'ai effectué la synthèse des semicarbazones et des phénylhydrazones de ces alcoyl- $\alpha$ -pyridylcétones, en traitant les cétimines respectivement par le chlorhydrate de semicarbazide et par la phénylhydrazine suivant les méthodes habituelles.

Il est à remarquer que les dérivés azotés de la tert. butyl- $\alpha$ -pyridylcétone se forment plus facilement que ceux de l'éthyl- $\alpha$ -pyridylcétone. Par contre l'isopropyl- $\alpha$ -pyridylcétone est beaucoup moins réactionnelle que les deux autres cétones étudiées. Ses oximes, semicarbazones et phénylhydrazones ne sont obtenues, avec un faible rendement d'ailleurs, qu'en présence d'un excès de réactif et après un chauffage prolongé.

*Données expérimentales.* — Éthyl- $\alpha$ -pyridylcétone-semicarbazone  $C_9H_{12}ON_4$  : poudre cristalline blanche F 165° (toluène anhydre).

Isopropyl- $\alpha$ -pyridylcétone  $C_9H_{11}ON$  : huile incolore  $E_{30}^{112^\circ}$ .

Isopropyl- $\alpha$ -pyridylcétone-oxime  $C_9H_{12}ON_2$  : poudre blanche F 38-40° (éther-éther de pétrole).

Isopropyl- $\alpha$ -pyridylcétone-semicarbazone  $C_{10}H_{14}ON_4$  : petites aiguilles blanches F 133-135° (toluène anhydre).

Isopropyl- $\alpha$ -pyridylcétone-phénylhydrazone  $C_{15}H_{17}N_3$  : poudre cristalline jaune F 75-78° (alcool).

Tert. butyl- $\alpha$ -pyridylcétone  $C_{10}H_{13}ON$  : huile incolore  $E_{15}$  97-98°.

Tert. butyl- $\alpha$ -pyridylcétone-oxime  $C_{10}H_{14}ON_2$  : poudre blanche F 118-119° (eau).

Tert. butyl- $\alpha$ -pyridylcétone-oxime O-acétylée  $C_{12}H_{16}O_2N_2$  : poudre blanche F 35° (éther de pétrole).

Tert. butyl- $\alpha$ -pyridylcétone-semicarbazone  $C_{11}H_{16}ON_4$  : poudre blanche F 117-118° (toluène anhydre).

Tert. butyl- $\alpha$ -pyridylcétone-phénylhydrazone  $C_{16}H_{19}N_3$  : petites aiguilles blanches F 95-96° (alcool).

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur les variations de concentration aux électrodes dans l'électrolyse.* Note de M<sup>lle</sup> DENISE ROLLET et M. LUC-HENRY COLLET, transmise par M. Paul Pascal.

C'est Faraday qui découvrit qu'au cours de l'électrolyse la concentration baisse au voisinage des électrodes. Hittorf (1853) étudia systématiquement le phénomène et par un raisonnement devenu classique fut amené à définir les nombres de transport des ions. Nernst (1897), parvint d'autre part, à mesurer directement leur vitesse par la méthode des surfaces colorées; les nombres qu'il obtint différaient sensiblement des précédents. Il expliqua cet écart en montrant qu'en se déplaçant les ions entraînent un peu d'eau. De nombreux physiciens se sont depuis intéressés au problème; toujours leurs résultats se sont présentés comme des *corrections* qu'il fallait apporter à ceux d'Hittorf.

Or, au cours d'expériences d'électroosmose (<sup>1</sup>), nous avons obtenu des résultats nettement différents. Ceux-ci sont valables pour l'électrolyse : nous allons montrer que l'hydratation des ions peut compenser leur différence de vitesse et devenir en solution diluée le phénomène prépondérant.

On s'est borné à l'étude de l'acide chlorhydrique, évitant ainsi toute réaction secondaire. L'électrolyse est faite, entre électrodes de platine, dans un tube en U d'assez grosse section moyenne dont les deux branches, plus fines, constituant les compartiments anodique et cathodique, sont pourvues à leur partie inférieure de robinets permettant de prélever de la solution et de petites sondes, reliées à un électromètre, afin de vérifier que la concentration n'y varie pas au cours de l'expérience.

Pour chaque solution ( $c$ ) on a fait varier la durée ( $t$ ) de passage du courant ( $i$ ), toujours maintenu constant et opéré pour différentes valeurs de celui-ci. Les concentrations dans les deux compartiments ( $c_c$ ,  $c_a$ ) ont été mesurées par alcalimétrie. Les résultats sont rassemblés dans le tableau suivant :

---

(<sup>1</sup>) L.-H. COLLET, *Diplôme Ét. sup.*, Paris, 1950 ou *Public. Scient. Minist. Air*, NT n° 34.



$c(\text{ClH})$ . $i(mA)$ .		$\frac{cC}{c}$				$\frac{cA}{c}$				$\frac{p_A}{p_C}$	
		$t$ :	1/4h.	1/2h.	1h.	2h.	1/4h.	1/2h.	1h.	2h.	
1 N.	1.....		0,98	0,97	0,96	0,95	0,97	0,96	0,94	0,94	+1,5
$10^{-1}$ N.	1.....		0,98	0,96	0,94	0,80	0,99	0,98	0,96	0,92	+0,7
$10^{-2}$ N.	1.....		—	—	0,92	—	—	—	1,06	—	
	0,3.....		0,98	0,97	0,96	0,95	1,00	1,01	1,02	1,04	—0,6
	0,1.....		—	—	0,98	—	—	—	1,01	—	
$10^{-3}$ N.	1.....		0,74	—	0,40	—	1,14	—	1,60	—	
	0,5.....		0,84	0,70	0,56	0,20	1,03	1,28	1,30	1,80	—0,8
	0,1.....		0,94	—	0,90	—	1,02	—	1,06	—	
$10^{-4}$ N.	0,1.....		0,9	0,8	0,6	0,2	1,25	1,4	2,0	2,8	—3,3

Aux concentrations élevées, nous retrouvons les résultats d'Hittorf; vers les solutions diluées, la concentration baisse toujours davantage à la cathode; à l'anode au contraire, elle baisse moins puis *augmente* et cela dans de grandes proportions; il s'agit d'une véritable séparation du solvant et du corps dissous, celui-ci se rassemblant à l'anode. Le rapport  $p_A/p_C$  des pertes anodique et cathodique diminue d'abord, s'annule entre  $10^{-1}$  et  $10^{-2}$  N, devient négatif et augmente beaucoup en valeur absolue pour les grandes dilutions; on assiste à un *renversement complet du phénomène d'Hittorf*.

Ces deux faits exigent que l'on se fasse de l'électrolyse une nouvelle image tenant compte essentiellement de l'*hydratation des ions*. Les variations de concentration aux électrodes sont dues, d'une part à l'électrolyse proprement dite — tout revient en fait au départ d'un nombre différent de molécules d'électrolyte aux deux électrodes — d'autre part aux transports d'eau d'hydratation par les ions, celle-ci se substituant à la solution. Le volume de chaque compartiment est maintenu constant par un reflux de la solution dans son ensemble. Pour donner un schéma quantitatif du phénomène, il est nécessaire d'attribuer une certaine individualité à l'ion hydraté. Soient  $n_{\pm}$  les nombres de molécules d'eau ainsi fixées pour chaque ion et  $N_{\pm}$  les nombres d'ions qui franchissent par seconde la surface limitant le compartiment cathodique de volume  $V_0$ ;  $N_- \text{ClH}$  y sont électrolysés et  $(N_+ n_+ - N_- n_-) \text{H}_2\text{O}$  d'hydratation en ont chassé  $n v_0 (N_+ n_+ - N_- n_-) \text{ClH}$ ,  $n$  étant la concentration (nombre de molécules par centimètre cube) et  $v_0$  le volume moyen occupé par une molécule d'eau. Il en résulte au bout du temps  $t$  une variation de la concentration cathodique —  $(1/V_0)[N_- + n v_0 (N_+ n_+ - N_- n_-)]t$ . Les  $N_{\pm}$  s'expriment en fonction des mobilités  $U_{\pm}$  par  $N_{\pm} = \rho i n U_{\pm}$ ,  $i$  étant le courant et  $\rho$  la résistivité de la solution; on obtient finalement

$$p_C = \frac{\rho n i t}{V_0} [U_- + n v_0 (U_+ n_+ - U_- n_-)],$$

$$p_A = \frac{\rho n i t}{V_0} [U_+ - n v_0 (U_+ n_+ - U_- n_-)].$$

Ces formules rendent bien compte des phénomènes observés. Nous avons vérifié directement que  $p_c$  et  $p_A$  sont proportionnels à  $t$  et que  $p_A/p_c$  est indépendant de  $i$ . Le premier terme du crochet, prépondérant aux fortes concentrations, représente l'Électrolyse; le second est, à un facteur près, le flux d'Électroosmose. Comme il est positif pour ClH,  $p_c$  est toujours positif et croît avec la dilution; au contraire  $p_A$  doit s'annuler pour une certaine concentration et devenir négatif. Nous montrerons quelle contribution cette interprétation apporte à l'étude de l'hydratation des ions.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Structure et réactivité : Étude cinétique de quelques chlorures de cinnamyle substitués*. Note de M. **HENRI MARTIN**, présentée par M. Paul Pascal.

M. Prévost et ses collaborateurs <sup>(1)</sup>, <sup>(2)</sup> ont montré l'intérêt qu'il y a à étudier de très près la cinétique de l'action des chlorures tertiaires sur le nitrate d'argent. En effet, selon les conditions expérimentales, l'ordre de la réaction peut être différent pour les produits d'une même série homologe, des quantités d'eau relativement faibles peuvent modifier l'ordre, etc.

A la lumière des résultats obtenus, nous avons repris l'étude de la cinétique du chlorure de cinnamyle :

A une concentration relativement élevée et à 0°C (N/22, soit 20 cm<sup>3</sup> d'acétone, 1 cm<sup>3</sup> de chlorure normal dans l'acétone, 1 cm<sup>3</sup> de nitrate d'argent dans l'eau), la réaction est du second ordre, les valeurs calculées de la constante de vitesse  $k$  sont en bon accord avec l'hypothèse d'une réaction bimoléculaire ;

A une concentration plus faible (N/44, soit 42 cm<sup>3</sup> d'acétone, 1 cm<sup>3</sup> de chlorure normal dans l'acétone, et 1 cm<sup>3</sup> de nitrate d'argent normal dans l'eau), il semble que l'on ait affaire au mélange de deux ordres. Aux faibles concentrations (N/100), les résultats sont plus difficilement reproductibles, les points expérimentaux s'écartent beaucoup, ce qui rend le tracé de la courbe difficile.

On peut aussi opérer dans l'alcool, en dissolvant la quantité convenable de nitrate d'argent dans l'alcool absolu, mais, contrairement à ce qui a été observé par M. Prévost, la réaction est ici plus rapide. Aux concentrations fortes (N/20), la réaction est du second ordre, mais, ici encore, l'ordre est perturbé par la dilution (concentrations N/50, N/100).

Il en résulte de grandes difficultés pour étudier la cinétique de l'action des chlorures trop rapide pour être mesurée à 0°C, température facilement réalisable. La température n'ayant pas d'influence sur l'ordre de la réaction,

---

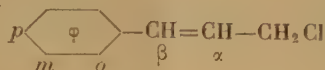
<sup>(1)</sup> CH. PRÉVOST et M<sup>lle</sup> BOYER, *Bull. Soc. Chim.*, 5<sup>e</sup> série, **16**, 1949, p. 782.

<sup>(2)</sup> CH. PRÉVOST et M<sup>lle</sup> SINGER, *Bull. Soc. Chim.*, 5<sup>e</sup> série, **17**, 1950, p. 1068.



dans les limites de l'expérience, on opère alors à des températures plus basses, mais la précision est moins bonne.

Quoi qu'il en soit un classement de la réactivité des molécules est possible dans les conditions expérimentales ainsi précisées, et nous avons pu obtenir des résultats intéressants en comparant les vitesses de réaction des chlorures de cinnamyle substitués suivants :



	<i>k</i> .
<i>p</i> -méthylcinnamyle.....	0,48
<i>β</i> -méthylcinnamyle.....	0,30
2.4.6-triméthylcinnamyle.....	0,27
<i>m</i> -méthylcinnamyle.....	0,040
<i>o</i> -méthylcinnamyle.....	0,030
Cinnamyle.....	0,026
<i>α</i> -méthylcinnamyle.....	0,010

constantes calculées à 0° C, le coefficient de température est égal à 3 environ (la constante *k* est multipliée par 3 pour une élévation de température de 10° dans les limites de l'expérience).

Le classement obtenu grâce à cette réaction du second ordre est en bon accord avec les hypothèses déjà émises <sup>(3)</sup> : l'influence du groupe méthyle en *α* et en *β* est comparable à celle du groupe phényle, sa polarité est plus faible que celle de ce dernier, ce qui rend compte des différences observées. Les substitutions dans le noyau ont aussi une grande influence sur la réactivité, mais on explique mal pourquoi la substitution en méta produit en gros la même influence qu'en ortho, ni non plus que le chlorure trisubstitué soit moins réactif que le para. De nouvelles expériences sont en cours avec d'autres réactifs pour permettre une interprétation plus générale.

Il n'est pas impossible que la molécule conjuguée du chlorure de cinnamyle soit sensible à d'autres facteurs que la polarité, la planéité par exemple, ou que le noyau ait un comportement différent de celui de la chaîne latérale éthylénique. L'influence du méthyle en para qui est plus forte qu'en ortho montre qu'il n'y a pas de décrétement de para en ortho. L'influence plus faible de la trisubstitution montre que le noyau est rapidement « saturé », l'empêchement stérique ne semblant pas intervenir ici.

(<sup>3</sup>) H. MARTIN, *Comptes rendus*, 230, 1950, p. 1081.

CRISTALLOGRAPHIE. — *Nouvelles observations de groupements épitaxiques entre cristaux d'espèces différentes.* Note de M. **LOUIS ROYER**, présentée par M. Charles Mauguin.

On a pu réaliser les groupements épitaxiques nouveaux suivants : l' $\alpha$ -hydroquinone sur le sel gemme et sur un clivage de fluorure de lithium, l'antraquinone sur les faces  $p(001)$  de brucite et de muscovite, l'antraquinone sur une face  $p(001)$  de barytine.

1. A partir d'une solution d'hydroquinone dans le benzène ou le chloroforme, on obtient sur un clivage frais de NaCl des cristaux d' $\alpha$ -hydroquinone orientés de telle manière que leur allongement coïncide avec l'une ou l'autre diagonale de la face  $p(001)$  du sel gemme qui leur sert de support. C'est donc la direction  $[0001]$  de l' $\alpha$ -hydroquinone sénnaire qui coïncide avec l'une des deux directions équivalentes  $[110]$  ou  $[\bar{1}\bar{1}0]$  de NaCl. Les paramètres qui ont ainsi mêmes directions dans les deux espèces sont  $3 \times 5,62 \text{ \AA} = 16,86 \text{ \AA}$  pour l'antraquinone et  $2 \times 7,94 \text{ \AA} = 15,88 \text{ \AA}$  pour le sel gemme.

2. Le fluorure de lithium LiF cristallise dans le système cubique avec une structure du type NaCl; sa maille élémentaire peut être définie par un cube d'arête  $4,02 \text{ \AA}$ . Le sel gemme possède une maille de même forme d'arête  $5,63 \text{ \AA}$ . Or, on a sensiblement  $5,63 \times \sqrt{2} = 2 \times 4,02$  ( $7,94$  au lieu de  $8,04$ ). En d'autres termes, les paramètres de la rangée  $[110]$  de NaCl et de la rangée  $[100]$  de LiF sont quasi identiques.

Aussi ayant réalisé l'accolement décrit ci-dessus de l' $\alpha$ -hydroquinone sur un clivage de NaCl et disposant d'un monocristal de LiF, il y avait lieu d'essayer si l' $\alpha$ -hydroquinone ne donnait pas un dépôt orienté sur un clivage de fluorure de lithium cristallisé.

C'est bien ce qui a lieu. Comme on devait s'y attendre, les cristaux orientés d' $\alpha$ -hydroquinone par LiF ont leur allongement parallèle à l'une ou l'autre des deux arêtes  $[100]$  ou  $[010]$  de la face de cube  $p(001)$  du cristal de fluorure de lithium.

L' $\alpha$ -hydroquinone donne donc des cristaux orientés sur des clivages  $p(001)$  de NaCl et de LiF, mais les cristaux déposés sur LiF sont tournés de  $45^\circ$  autour de l'axe d'ordre quatre  $[001]$  perpendiculaire à la surface d'accolement  $p(001)$  par rapport à ceux orientés par NaCl.

De tous les halogénures alcalins essayés, seuls NaCl et LiF orientent les cristaux d' $\alpha$ -hydroquinone.

3. Les conditions sont identiquement les mêmes si l'on remplace la solution d'hydroquinone par une solution d'antraquinone. Les cristaux d'antraquinone donnent sur des clivages de NaCl et LiF deux orientations



distinctes l'une tournée par rapport à l'autre d'un angle de  $45^\circ$  autour de la normale au plan d'accrolement.

4. Il ne faudrait pas conclure du fait que l' $\alpha$ -hydroquinone et l'anthraquinone donnent des dépôts orientés aussi bien sur un clivage de NaCl que de LiF que l'on doit observer également un groupement épitaxique entre NaCl et LiF. L'expérience prouve précisément que tel n'est pas le cas.

Le fluorure de lithium est très peu soluble dans l'eau et se dépose en cristaux de taille trop petite pour se prêter à des observations au microscope. Par contre, il est aisé de faire cristalliser des cubes de NaCl sur un clivage  $p$  (001) d'un monocristal de LiF. Les cristaux ainsi déposés de NaCl ne sont nullement orientés par LiF.

Les raisons de ce fait sont celles que j'ai indiquées pour expliquer le manque d'orientation des cristaux de NaBr se déposant au contact d'un clivage de MgO <sup>(1)</sup>.

En effet, la rangée [100] de LiF porte à la fois des ions positifs et des ions négatifs, tandis que la rangée [110] de NaCl ne porte des ions que d'un seul signe.

Si donc l'épitaxie de NaCl sur LiF se produisait de manière que les rangées de mêmes paramètres dans les deux espèces ([100] de LiF et [110] de NaCl) coïncident, des ions négatifs du cristal déposé viendraient se placer là où se trouveraient des ions positifs lors de la croissance du cristal porteur. On sait que dans ces conditions l'épitaxie ne se produit pas et le cas de NaCl se déposant au contact d'un clivage de LiF en fournit un exemple de plus.

Par conséquent, si les cristaux d'une substance A donnent sur la même face  $x$  de deux cristaux de nature différente B et C, mais de même type de structure, des dépôts orientés non parallèles, on ne saurait, de ce seul fait, en déduire qu'il y a nécessairement également épitaxie entre les cristaux de B et C.

5. Qu'il ne soit pas indifférent pour l'épitaxie qu'une rangée porte des ions de deux signes ou d'un signe unique seulement, cela ressort également du fait suivant.

Willems <sup>(2)</sup> signale que les cristaux d'acide succinique obtenus à partir d'une solution dans l'acétate d'amyle sont orientés par un clivage de NaCl de telle manière que leur allongement est parallèle à l'une ou l'autre arête ([100] ou [010]) de la face  $p$  (001) du cube.

Or, bien que la rangée [110] de la face  $p$  (001) d'un cube de LiF ait sensiblement le même paramètre que la rangée [100] de NaCl, les cristaux

---

(1) *Bull. Soc. franc. Minér.*, 51, 1928, p. 112.

(2) *Die Naturwissenschaften*, 25-26, 1943, p. 301.

d'acide succinique se déposent d'une manière quelconque sur un clivage de LiF.

Il ne suffit donc pas, pour qu'il y ait épitaxie de cristaux d'acide succinique sur un cristal d'halogénure alcalin qu'un paramètre soit commun aux deux cristaux, mais il faut, en outre, que la rangée de l'halogénure alcalin qui possède ce paramètre porte vraisemblablement des ions de deux signes.

6. Pour terminer ces expériences avec l'antraquinone, je signalerai que les cristaux de cette substance s'orientent sur des clivages de mica muscovite et de brucite de telle manière que leur allongement est parallèle à une des branches de la figure de choc, d'où trois positions différentes à  $120^\circ$  les unes des autres.

Les cristaux d'antraquinone s'orientent également sur une face  $p$  (001) de barytine; leur allongement coïncide le plus souvent avec la rangée [010] de la barytine. Mais dans quelques cas, j'ai observé, en outre, une seconde orientation à angle droit de la précédente où l'allongement du cristal d'antraquinone a même direction que la rangée [100] de la barytine.

GÉOLOGIE. — *Observations nouvelles sur l'âge relatif et la nature des accidents tectoniques du champ de fractures de Guebwiller.* Note (\*)  
de M. NICOLAS THEOBALD, transmise par M. Pierre Pruvost.

Les levés détaillés au  $1/20\ 000^\circ$  de l'ensemble du champ de fractures de Guebwiller, récemment effectués, permettent de faire quelques observations générales sur la tectonique de cette région. Le champ de fractures de Guebwiller situé sur le rebord Est des Vosges s'étend, en latitude, des abords Sud de Jungholz jusqu'au Nord de Husseren-les-Châteaux. Il est limité contre le massif primaire des Vosges par un important accident tectonique, la faille vosgienne dont le rejet minima dépasse 800 m à la hauteur de Winzfelden où le Lias moyen est affaissé contre le granite.

Le tracé de la faille vosgienne oscille entre une direction voisine du méridien et celle du Nord-Nord-Est, rarement Nord-Est. La faille est soulignée par places par une importante brèche de faille fortement minéralisée, inclinée entre  $60^\circ$  et  $80^\circ$  vers l'Est ou l'Est-Sud-Est.

Une autre faille importante, de direction subméridienne, limite entre Husseren, Pfaffenheim et Guebwiller les collines gréseuses couvertes de bois de l'Ouest et les collines à soubassement bajocien ou tertiaire du vignoble de l'Est. Son rôle morphologique est très apparent dans le paysage. A Husseren-les-Châteaux elle porte les séries marneuses du Muschelkalk

---

(\*) Séance du 23 avril 1951.



contre le granite; son rejet est de 450 m environ. A Gueberschwihr, elle porte la grande oolithe contre le grès vosgien, son rejet qui est probablement la sommation de plusieurs failles est de l'ordre de 550 m environ. Cette faille passe dans le domaine du sanatorium de Marbach, je la désignerai sous le nom de faille de Marbach.

Enfin, la faille rhénane, de direction subméridienne, passe plus à l'Est, entre le vignoble et le fossé rhénan.

Le champ de fractures de Guebwiller comprend donc deux éléments différents, le champ de fractures de Winzfelden à l'Ouest, le palier de Pfaffenheim à l'Est, séparés par la faille de Marbach. Ces deux éléments jouissent d'une certaine indépendance tectonique.

Le champ de fractures de Winzfelden est découpé en compartiments monoclinaux par de nombreuses failles oscillant les unes autour de la direction rhénane ou subméridienne, les autres des directions SW-NE ou NW-SE. Les failles SW-NE jouent un rôle secondaire dans le morcellement des compartiments en blocs monoclinaux. Les failles de direction NW-SE jouent un rôle très important dans l'alignement de certains compartiments, tels ceux déterminant les reliefs du Schimberg-Oberlinger, du Grand et Petit Pfingstberg, et encore du Zinnköpfle. Les failles subméridiennes déterminent les grandes lignes structurales, la plus apparente étant la dépression liasique de Winzfelden.

La structure du palier de Pfaffenheim est difficile à préciser à cause de la couverture de loess et des dépôts de piedmont. Mais la tectonique rhénane domine nettement, les accidents secondaires étant sensiblement transversaux à la direction rhénane.

Aucun accident tectonique important ne passe du champ de fractures de Wintzenheim au palier de Pfaffenheim ou encore au massif primaire. Il y a donc une certaine *indépendance tectonique selon les directions rhénanes*.

*Age des accidents.* — La succession chronologique des faits tectoniques est difficile à établir. Au surplus, les failles étant toutes des failles verticales (60 à 90°), leur décrochement est, de ce fait, peu apparent. Le rejet des failles subméridiennes dominant nettement celui des autres, elles paraissent les recouper dans la plupart des cas.

Pourtant, dans quelques cas, j'ai pu constater d'une façon certaine que *les failles de direction rhénane sont plus récentes que les failles transversales SW-NE*. Tel est notamment le cas de la faille vosgienne et de la faille de Marbach.

Au Nord de Truchsess la faille vosgienne est soulignée par une puissante brèche de faille s'étendant de la cote 566 en direction Nord-Est; d'une épaisseur de 5-6 m, elle accuse un pendage de 70° vers le Sud-Est. A la cote 591, à 250 m au Nord-Ouest de la ferme Vordermarbacherwald, une autre brèche de faille de direction SSW-NNE est bien visible. Elle butte

contre la précédente et s'y arrête. La faille vosgienne apparaît donc comme ayant rejoué la dernière. A 200 m à l'Ouest de l'église de Husseren-les-Châteaux, la faille de Marbach, de direction N 10° W est soulignée par une brèche de faille, épaisse de 3-4 m, à pendage de 60° vers l'Est-Nord-Est, adossée contre le conglomérat principal du compartiment relevé. Contre elle butte une autre brèche de faille plongeant de 70° vers le Sud-Est, jalonnant une faille NE-SW séparant le compartiment précédent du granite formant le soubassement de la colline des trois châteaux. La faille de Marbach est indubitablement plus récente que la faille transversale SW-NE.

L'érosion n'a d'ailleurs décapé la lèvre supérieure que dans une proportion infime. Aussi doit-on admettre que la faille de Marbach a été active à une époque très récente.

*Nature des mouvements tectoniques.* — Il est important de noter que la brèche de faille soulignant la faille de Marbach à l'Ouest de Husseren montre un superbe miroir de failles à stries verticales. Je n'ai d'ailleurs observé nulle part de stries autres que verticales. Et *je ne connais aucun fait obligeant de faire appel à des forces autres que verticales pour expliquer la structure tectonique du champ de fractures.*

**GÉOLOGIE. — L'Éocène inférieur sur le versant Nord de l'anticlinal de Villagrains-Landiras (Gironde).** Note de M. MICHEL VIGNEAUX, transmise par M. Pierre Pruvost.

L'Éocène inférieur dans la région de Bordeaux est connu depuis longtemps, grâce aux travaux de nombreux auteurs, parmi lesquels nous citerons : Linder, Vasseur, Benoist, H. Douvillé, et, plus près de nous, A. Fabre. Mais au fur et à mesure que l'on s'éloigne du synclinal girondin, les observations, faute de sondages profonds, se font plus rares, et c'est ainsi que, dans la région limitrophe de l'accident anticlinal de Villagrains-Landiras à noyau crétacé, on ne possède que très peu de renseignements sur la puissance, les faciès et la faune de la formation qui nous intéresse ici.

Les seuls faits connus à l'heure actuelle sont les suivants :

1° Le forage du château Vigneau, à Bommès, situé sur la terminaison périclinale Est de l'accident, a traversé 41 m de sables, constituant la masse principale de l'Eocène inférieur, qui repose sur un conglomérat et une argile noirâtre, ces derniers superposés aux calcaires du Maëstrichtien.

2° A Landiras, P. Lubet <sup>(1)</sup> a signalé récemment, à l'affleurement, des calcaires à Alvéolines et Orthophragmines, situés directement sur le Maëstrichtien, sans qu'il soit possible de donner une indication d'épais-

---

(1) *C. R. somm. Soc. Géol. Fr.*, 1948, p. 309-311.



seur. Or, tout dernièrement, un sondage implanté dans le bourg de Cabanac, au Nord-Nord-Ouest de Villagrains, a rencontré à la profondeur de 82 m, un calcaire marneux à passages sableux, bleu-grisâtre et glauconieux, possédant une puissance totale de 51 m. Cette couche comporte plusieurs niveaux argileux d'épaisseur variable (l'un d'eux a été traversé sur 21 m de puissance). La faune, quel que soit le faciès (calcaire ou argileux), renferme les mêmes éléments, représentés par un grand nombre d'exemplaires. Ce sont surtout des Foraminifères, parmi lesquels nous avons reconnu des Orthophragmines : *O. Archiaci*, *O. scalaris*, des Assilines : *A. granulosa*, *A. Leymeriei*, des Nummulites : *N. Lucasi*, *N. globulus*, etc. Par contre aucune Alvéoline n'a été rencontrée. Cette faune ainsi définie caractérise bien l'Éocène inférieur; elle est comparable à celle rencontrée dans les gisements de Gan dans le Béarn et permet de rattacher les calcaires à Nummulites du sondage à la partie supérieure du Thanetien et au début du Cuisien. C'est, d'après Fabre <sup>(2)</sup>, le niveau moyen de l'Éocène inférieur. Or 4 km seulement séparent Cabanac de Villagrains. Cette proximité de l'anticlinal devrait avoir, pour conséquence immédiate, une épaisseur de sédiments éocènes au plus égale à celle rencontrée dans le forage du château Vigneau, c'est-à-dire 41 m. Il n'en est rien, la formation étudiée ayant été traversée sur 51 m. Nous en concluons que l'accident de Villagrains, s'il est allongé suivant son axe, comme l'admettent la plupart des auteurs, s'étend fort peu en largeur, ce qui explique la faible extension des affleurements crétacés. Il n'en reste pas moins vrai que cet anticlinal a exercé une influence directe sur la répartition des mers, depuis le Crétacé, date de sa formation, jusqu'au Quaternaire récent, date de sa stabilisation finale.

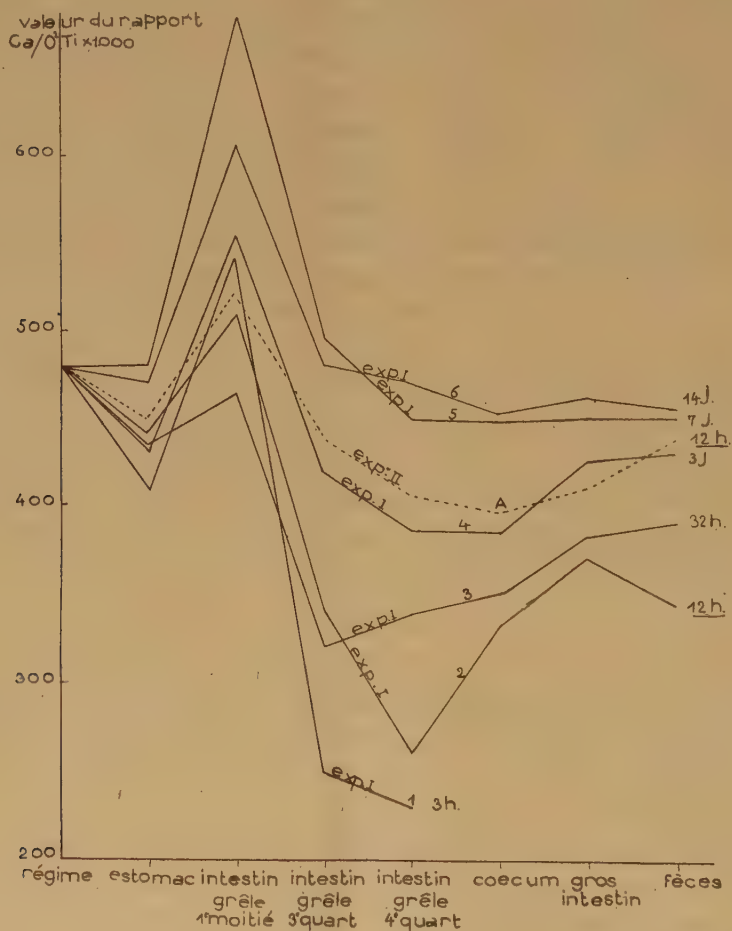
PHYSIOLOGIE. — *L'absorption du calcium chez le Rat adulte. II. Influence de la durée d'action du régime.* Note de M. PAUL FOURNIER, présentée par M. Léon Binet.

Nous avons consacré, tout récemment, une étude aux variations du taux de l'absorption intestinale du Ca en fonction de la teneur du régime en cet élément <sup>(1)</sup>. A la comparaison des résultats obtenus au cours de ce travail, il nous a semblé que la durée d'action du régime avait sur le taux de l'absorption intestinale une influence plus grande que celle de la dose de Ca ingéré. Nous avons voulu savoir si ce fait allait se confirmer.

<sup>(2)</sup> *Description géologique des terrains tertiaires du Médoc et essai sur la structure tectonique du département de la Gironde*, Bordeaux, 1939, Drouillard, édit., p. 53-61.

<sup>(1)</sup> *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 1593.

Des Rats albinos mâles adultes de 7 mois, pesant environ 300 g, sont répartis en deux lots : le lot 1 de 14 animaux pour l'expérience I; le lot 2 de 4 animaux pour l'expérience II. Tous les animaux reçoivent, pendant 10 jours, un régime à faible teneur en Ca (30 mg pour 100 g) dont voici la composition centésimale : caséine purifiée, 18; amidon purifié, 71; graisse de beurre, 6; mélange salin, 2; mélange vitaminique, 1;  $O_2Ti$ , 1; gélose purifiée, 1. Les mélanges salin et vitaminique ont été décrits précédemment <sup>(2)</sup>. Les rats reçoivent tous les quatre jours deux gouttes d'huile de foie de morue.



*Expérience I.* — Au même moment, on donne, aux 14 rats, un régime calcique ne différant du précédent que par le remplacement d'un peu d'amidon par  $CO_3Ca$ , de sorte que ce régime renferme, pour 100 g, 480 mg de Ca. Trois rats sont sacrifiés 3 h après le début de l'ingestion (courbe 1 du graphique),

<sup>(2)</sup> *Comptes rendus*, 231, 1950, p. 1556.



trois rats après 12 h (courbe 2), deux rats après 32 h (courbe 3), puis les rats sont sacrifiés par deux, après différentes durées d'action du régime : 3, 7 et 14 jours (courbes 4, 5, 6). Le contenu de chacune des portions du tube digestif est prélevé séparément et analysé. Le Ca et l'oxyde de titane sont dosés comme précédemment <sup>(3)</sup>, le rapport  $\text{Ca}/\text{O}_2\text{Ti}$  calculé. Chaque courbe du graphique indique, pour chacun des groupes de Rats sacrifiés après un temps d'action déterminé du régime, la moyenne des variations de ce rapport pour les différents lieux d'origine des prélèvements. C'est la différence entre l'ordonnée à l'origine et l'ordonnée du point bas qui rend compte, dans chaque cas, du taux de l'absorption de Ca. Ce taux diminue progressivement à mesure que la durée d'action du régime augmente. C'est un phénomène d'accoutumance : considérable quelques heures après le passage d'un régime pauvre à un régime riche en Ca, le taux de l'absorption diminue, pour devenir très faible après une et deux semaines de régime. On assiste à une lente mise en équilibre de l'organisme avec son milieu intestinal.

*Expérience II.* — Les quatre rats reçoivent, par période de quatre jours, des régimes de plus en plus riches en Ca, renfermant successivement pour 100 g : 130, 230, 280, 330, 380, 430 mg de Ca. Douze heures après le début de l'ingestion d'un régime à 480 mg de Ca pour 100 g, c'est-à-dire le régime de l'expérience I, les animaux sont sacrifiés, et le contenu du tube digestif est traité comme il est dit précédemment. La courbe A du graphique représente les variations de concentration en Ca de ce contenu, pour les différents lieux d'origine des prélèvements. La comparaison des courbes A et 2, correspondant toutes deux à une durée d'action de 12 h du même régime, mais administré dans des conditions initiales différentes, montre que le taux d'absorption est beaucoup plus faible en A qu'en 2. Les rats de l'expérience II se sont mis progressivement en équilibre avec des régimes successifs de plus en plus calciques, de sorte que l'administration d'un régime encore plus calcique n'a été suivie que d'une assez faible absorption. Il semble que les animaux ont subi une sorte de mithridatisation.

Nous pensons que ces phénomènes d'accoutumance et de mithridatisation de l'organisme au Ca, phénomènes connus seulement dans le domaine des toxiques <sup>(4)</sup>, conduisent à reposer la question des besoins de l'organisme adulte en certains éléments.

---

<sup>(3)</sup> *Comptes rendus*, 231, 1950, p. 1343.

<sup>(4)</sup> R. FABRE, *Leçons de toxicologie, généralités sur les Poisons*, Hermann édit., Paris, 1935, I, p. 81.

ZOOLOGIE. — Une espèce nouvelle de cilié astome : *Anoplophrya attenuata*, sp. nov. Note de M. PIERRE DE PUYTORAC, présentée par M. Louis Fage.

Caractères essentiels de cette espèce qui se range parmi les plus grandes des *Anoplophryinæ*, sans doute la plus grande de ce groupe, car la position systématique d'*Anoplophrya filum* Clap. est, comme nous le montrerons, sujette à revision.

L'étude du contenu intestinal de plusieurs *Glossoscolex*, vraisemblablement de l'espèce *grandis* (Michælsen), vers Oligochètes de la famille des *Glossoscolecidae*, inconnus en Europe et signalés par Michælsen au Brésil, récoltés en Tunisie jusqu'où leur aire de répartition paraît donc s'étendre, nous a révélé la présence toujours localisée dans le tiers antérieur du tube digestif, d'une espèce nouvelle de Cilié Astome, appartenant à la famille des *Anoplophryinæ* et que nous nommons *Anoplophrya attenuata*, sp. nov. Nous ne donnons ici que les caractères essentiels permettant une détermination suffisante de cette espèce.

Le corps de ce Cilié, d'une longueur moyenne comprise entre 165 et 225  $\mu$ , large dans la partie antérieure, s'effile progressivement vers la partie postérieure. Sa plus grande largeur, située un peu en arrière de l'extrémité antérieure, atteint de 64 à 90  $\mu$ . Une dépression latérale à peine indiquée, parfois accentuée dans les conditions défavorables, met une légère dissymétrie dans la partie antérieure, sans provoquer cependant de distinction nette entre une face dorsale et ventrale, comme c'est le cas chez d'autres *Anoplophrya*.

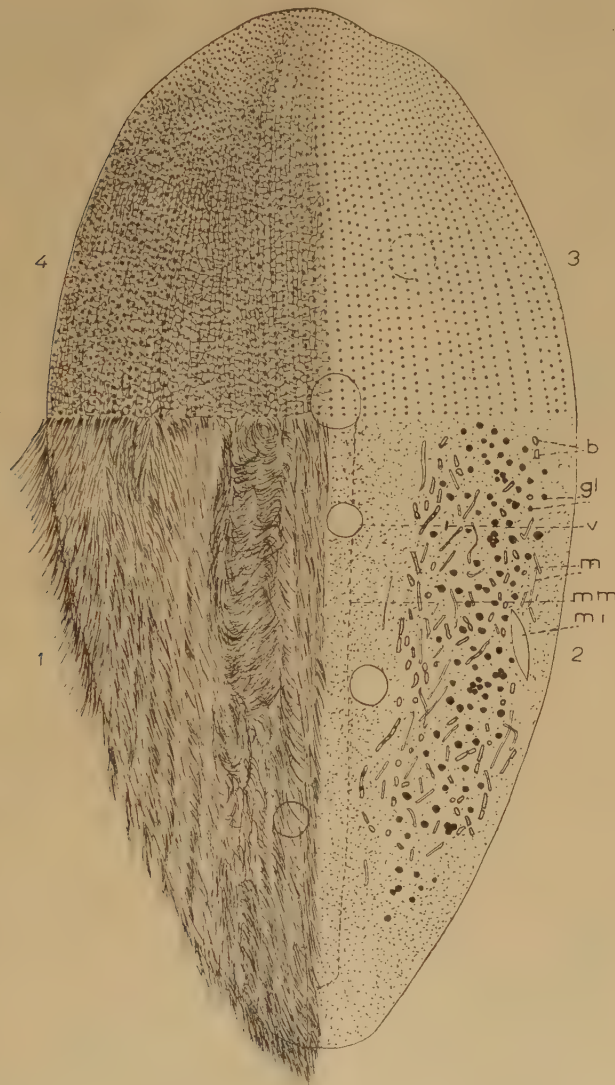
Les cils courts et denses (6  $\mu$ ), uniformément répartis sur toute la surface, sont disposés suivant 130 cinéties environ, longitudinales, très rapprochées les unes des autres. L'argyrome est un réseau de petites mailles (moins de 1  $\mu$  de largeur en moyenne) régulièrement placées par groupe de deux rangées longitudinales entre deux stries ciliaires, dans une disposition différente de celle que nous avons décrite chez quelques autres *Anoplophrya*. L'appareil pulsatif est constitué par 5 à 7 vacuoles normalement réparties en une seule rangée.

De nombreuses granulations réfringentes, d'un diamètre variable, noircissant à l'acide osmique et probablement lipidiques, s'étendent dans le cytoplasme, le long des parois du corps en deux traînées latérales. De telles inclusions peuvent s'ajouter dans la partie médiane, mais les extrémités en sont toujours dépourvues. L'ectoplasme dense et épais contient en outre des filaments mitochondriaux acidolabiles et des bâtonnets ou granules acido-résistants qui sont probablement des Bactéries symbiotiques.

Le macronucleus rubanné, avec de nombreux nucléoles, s'étend sur toute la longueur du corps. Le micronucleus, éfilé aux deux bouts, placé contre



la paroi du corps, plutôt dans la partie postérieure, atteint  $13\mu$  de longueur et  $7\mu$  de largeur. Son grand axe est légèrement oblique par rapport à celui de la cellule.



*Anoplophrya attenuata*. — Figure combinée : 1, aspect superficiel *in vivo*; 2, aspect du cytoplasme par étude vitale et coloration de coupes. *mm*, contour du macronucleus; *b*, bactéries; *gl*, globules lipidiques; *v*, vacuole; *m*, mitochondries; *mi*, micronucleus. 3, imprégnation argentique, cinétosomes; 4, imprégnation argentique, argyrome et cinétome. Grossissement :  $\times 700$  environ.

Les représentants de cette espèce ont toujours été trouvés en petit nombre et aucun stade de division n'a pu être observé. Ils se déplacent lentement dans le liquide intestinal par glissement sur l'une de leurs faces, ou tordant

la région moyenne de leur corps par translation simultanée à une rotation autour de leur axe longitudinal, dans un mouvement très commun à beaucoup d'Astomes.

ENTOMOLOGIE. — *L'appareil buccal de Braula cæca.*

Note de M. FRANÇOIS GOUIN, présentée par M. Louis Fage.

Ce Diptère aptère, long de 2 mm, plutôt commensal que parasite de l'Abeille domestique, à aspect de « pou », est de position systématique indécise malgré les travaux mentionnés par Hennig <sup>(1)</sup>, relatifs à la structure de l'abdomen et de l'hypopyge.

L'étude de l'appareil buccal faite sur coupes montre que cet appareil est construit sur le plan général des Acalyptères que nous avons décrit <sup>(2)</sup>. En effet, le cibarium est de structure normale : le fulcrum (ou étrier), peu mobile, possède les puissants dilatateurs habituels qui se fixent sur un clypéus fortement bombé, mais étroit ; il est, en outre, pourvu de la paire de muscles protracteurs ou muscles fulcraux I ; les faibles faisceaux des deux muscles « grêles » de la pompe salivaire lui sont adossés ; le tube digestif qui en part est l'œsophage, reconnaissable à sa forte musculature, le pharynx proprement dit et ses pompes étant absents. Le labro-épipharynx triangulaire, relativement court, ne dépassant pas le niveau du clypéus, est normalement pourvu du muscle clypéo-labral et des faisceaux radiaires labro-épipharyngiens. La maxille présente les caractères « drosophilidiens » les plus nets : la lacinia est styloïde, libre, courte ; l'insertion du palpe trapu se fait directement sur le stipe ; la musculature est complète et a les rapports habituels. L'hypopharynx est représenté par une lame courte, large à la base, dans laquelle on aperçoit aux forts grossissements le canal salivaire. Le labium présente des modifications assez importantes. A part la réduction de ses dimensions, qui retentit sur toute la trompe et la faible sclérisation (ce n'est qu'à grande peine que l'on reconnaît le sclérite prémental ou theca) ; certains éléments musculaires semblent faire défaut, en particulier la musculature labellaire. Nous n'avons reconnu avec certitude que le muscle cranio-prémental. Le réseau des pseudo-trachées se réduit à cinq ou six gouttières, d'ailleurs bien visibles sur les coupes, à un fort grossissement. Il semble aussi que le muscle cranio-rostral (que nous avons homologué au muscle cardinal) soit absent.

Il ne saurait plus être question de faire le rapprochement entre les *Braulidæ* et les *Pupipara*, soutenu naguère par plusieurs auteurs et auquel pourrait faire penser la convergence purement superficielle de l'habitus,

(<sup>1</sup>) LINDER, *die Fliegen der palaearktischen Region*. Part. 60 c (Lief. 122), 1938, p. 1-14.

(<sup>2</sup>) *Mém. Mus. Hist. nat. Paris*, 28, 1949, p. 223 et 252.



renforcée, il est vrai, par la sclérification très forte du corps et de la tête en particulier. On n'en peut faire non plus une famille des *Hypocera*, comme le propose H. Weber <sup>(3)</sup>, car les *Braulidæ* possèdent un ptilinum bien développé. La solution proposée par Hendel et Beier <sup>(4)</sup> et reprise

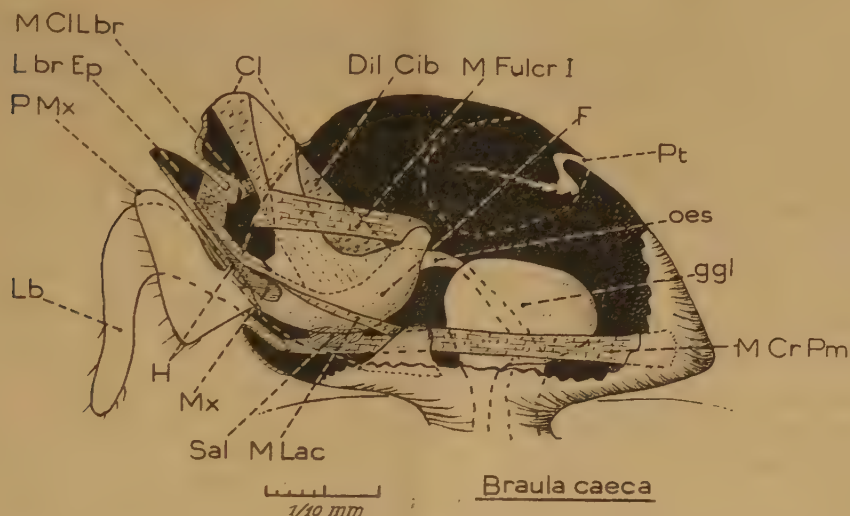


Schéma de l'appareil buccal de *Braula caeca*, tracé d'après une série de coupes sagittales.  
Pilosité de la tête non figurée.

L br Ep, labro-épipharynx et ses fibres radiaires; M Cl Lbr, muscle clypéolabral; Cl, clypéus; Dil Cib, dilateurs cibariaux; M Fulcr I, muscle fulcral I, se fixant sur les *genæ*; F, fulcrum (étrier) et sa « tige », solidaire du clypéus; Pt, ptilinum; Oes, œsophage; Ggl, ganglions cérébroïde et sous-œsophagien; M Cr Pm, muscle cranio-prémental; M Lac, muscle lacinal; Sal, tracé de l'emplacement de la pompe salivaire dont le muscle est adossé au fulcrum; Mx, maxille; H, hypopharynx; Lb, labium. En trait interrompu : tracé du bord génal de la tête et tracé de la fossette antennaire. Les membranes sont représentées par un double trait.

par Séguy <sup>(5)</sup> n'est guère plus satisfaisante. Pour ces auteurs, les « *Braulidæ* » forment un « groupe » à part placé à côté des *Pupipara* parmi les *Acalyptera*. Enfin, Hennig (p. 5), reprenant l'hypothèse de Schmitz, reconnaît des affinités entre *Braulidæ* et *Spheroцерidæ* (p. 3).

Le « type » morphologique manifeste, dans ses réalisations concrètes, une grande stabilité. L'appareil buccal de *Braula* est incontestablement du type Acalyptère. Notre étude n'infirme donc pas les conclusions des recherches de Schmitz et de Hennig <sup>(6)</sup>.

(3) *Grundriss der Insektenkunde*, Iéna, 1949, p. 233.

(4) *Diptera in Kükenthal*, IV (2), 1937, p. 1979.

(5) *Biologie des Diptères*, 1949, p. 519.

(6) Nous devons le matériel à M. le Professeur Morgenthaler (Berne).

**PATHOLOGIE DES INSECTES.** — *Influence de l'inanition sur la manifestation d'une tumeur héréditaire chez la Drosophile* (*Drosophila melanogaster*). Note de M. **SABBAS GHÉLÉLOVITCH**, présentée par M. Émile Roubaud.

L'inanition empêche le développement des tumeurs dans les souches *cl tu* et *5*, mais est sans effet sur la souche *tu vg bw*. L'âge critique à partir duquel la privation de nourriture n'agit plus sur le développement des tumeurs se situe, pour les souches *5* et *cl tu*, vers la 70<sup>e</sup> heure de la vie larvaire.

La sensibilité des tumeurs de la *Drosophile* aux conditions du milieu a été signalée par plusieurs auteurs <sup>(1)</sup>. En particulier Wilson <sup>(2)</sup> rapporte que le pourcentage des tumeurs, dans l'une des souches étudiées par lui, variait avec la densité de la population des cultures. Dans les cultures denses cette proportion était inférieure à celle qu'on observait dans les cultures moins peuplées.

Tout récemment encore, Herskowitz et Burdette <sup>(3)</sup> ont constaté que, sur les milieux pauvres en levure, la souche *tu 48 j*, que ces auteurs avaient étudiée, donnait une plus faible proportion d'individus avec tumeurs que sur les milieux riches en levure.

Les différences du comportement génétique et de la manifestation du caractère tumeur dans les trois souches de drosophiles dont je dispose et la variabilité des résultats observés entre les cultures de la même souche <sup>(4)</sup> m'ont incité à entreprendre une étude comparée de l'influence des conditions du milieu et en particulier de la quantité de la nourriture, sur le développement des tumeurs chez les individus de mes trois souches : *5*, *cl tu*, et *tu vg bw*.

A cet effet, j'ai élevé d'abord les larves, dès leur éclosion jusqu'à la pupaison, sur un milieu à base de levure cuite, qui était 5 et 10 fois plus pauvre en levure que le milieu dont je me servais habituellement. Ces milieux dilués contenaient à peu près 6 et 3 % respectivement, de levure de boulangerie.

Un essai préliminaire, fait avec la souche *cl tu*, semblait indiquer que l'incidence des mouches avec tumeurs diminuait parallèlement à l'appauvrissement du milieu. C'est ainsi qu'ayant laissé pondre le même nombre de mouches pendant le même nombre d'heures, j'ai obtenu :

sur le milieu normal : 13 sans tumeur (+) et 169 (avec tumeur) (*tu*);  
sur le milieu dilué au 1/5 : 17 sans tumeur (+) et 67 (avec tumeur) (*tu*);  
sur le milieu dilué au 1/10 : 16 sans tumeur (+) et 7 (avec tumeur) (*tu*).

<sup>(1)</sup> Revue dans W. J. BURDETTE, *Texas Rep. Biol. and Med.*, 8, 1950, p. 123-133.

<sup>(2)</sup> *Genetics*, 11, 1924, p. 343-362.

<sup>(3)</sup> *Rec. Genet. Soc. of Am.*, 19, 1950, p. 103-104.

<sup>(4)</sup> *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 1600.



La forte mortalité observée sur les milieux pauvres n'autorisait pas encore à conclure à une relation directe entre l'abondance de la nourriture et l'incidence des tumeurs, l'effet indirect de la sélection n'étant pas exclu. Cependant les petites dimensions des tumeurs chez les mouches élevées sur les milieux pauvres parlaient déjà en faveur de l'existence d'une telle action directe.

Pour pouvoir exclure l'effet possible de la sélection, d'une part, et pour supprimer l'influence, également possible, de la sous-alimentation des parents, d'autre part, j'ai modifié l'expérience en transportant sur les milieux pauvres les œufs pondus sur le milieu normal.

Cette expérience, faite toujours avec la souche *cl tu*, a donné le résultat suivant :

Milieu.	Nombre d'œufs.	Mouches écloses.	
Normal.....	50	2 (+)	29 ( <i>tu</i> )
1/5.....	50	6 (+)	23 ( <i>tu</i> )
1/10.....	97	40 (+)	5 ( <i>tu</i> )

La sélection seule ne peut pas expliquer les résultats obtenus dans cette expérience, car si l'on calcule la proportion des individus (+) non par rapport au nombre des mouches écloses, mais par rapport à celui des œufs transportés sur le milieu, on obtient encore un  $\chi^2 = 21,4$ , en comparant les résultats sur le milieu normal, à ceux sur le milieu 1/10.

Des résultats analogues ont été obtenus aussi avec la souche 5, mais non avec la souche *tu vg bw*. Aucune influence de la quantité de nourriture n'a pu être décelée sur les mouches de cette souche.

Les mêmes résultats apparaissent dans une autre série d'expériences où les larves se sont développées, jusqu'à un âge déterminé, sur le milieu normal, puis ont été séparées du milieu nutritif et placées dans des conditions de jeûne absolu. Les larves, d'âge connu, étaient transportées dans des tubes garnis uniquement de coton mouillé destiné à assurer l'humidité nécessaire. Tout le développement se faisait à l'étuve à 25° C.

Ces essais ont montré que la suppression de nourriture, avant l'âge de 70 heures après la sortie de l'œuf, inhibait la formation des tumeurs, chez les mouches appartenant aux souches *cl tu* et 5; mais les plus jeunes larves de la souche *tu vg bw* (âgées de 66 h), si elles réussissaient à se transformer, donnaient encore des mouches avec tumeurs. L'apparition des tumeurs n'était pas retardée; elle était souvent visible chez les larves de la souche *tu vg bw*, mortes avant la nymphose.

Notons, en passant, que la suppression des tumeurs par l'inanition n'est que phénotypique; la descendance des mouches, chez lesquelles la formation des tumeurs était inhibée, élevée dans les conditions normales, ne se distinguait pas de la descendance des mouches n'ayant subi aucun traitement.

Si l'on se rappelle que le gène majeur de la tumeur est le même pour les trois souches <sup>(5)</sup>, ces expériences aboutissent apparemment à un résultat différent : pour les souches 5 et *cl tu*, la formation des tumeurs semble être liée à l'abondance de la nourriture; pour la souche *tu vg bw*, elle semble en être indépendante.

Cette différence de réaction au même stimulus doit être attribuée aux complexes de modificateurs qui diffèrent d'une souche à l'autre.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Action d'un bacille aérobie strict (B. Megatherium) sur l'acide nitrique, l'acide nitreux et l'hydroxylamine en anaérobiose.* Note de MM. MAURICE LEMOIGNE, ALBERT DE SOMER et M<sup>me</sup> MADELEINE CROSON, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Divers auteurs ont étudié en anaérobiose l'action des microbes anaérobies ou facultatifs sur un nitrate, un nitrite et l'hydroxylamine, par la méthode des bactéries non proliférantes [Stickland <sup>(1)</sup>, Aubel <sup>(2)</sup> et Woods <sup>(3)</sup>].

Nous avons repris cette question avec un aérobie strict, *Bacillus megatherium*, qui peut utiliser le nitrate comme seule source d'azote mais sans formation apparente de nitrite, d'hydroxylamine ou d'ammoniaque <sup>(4)</sup>.

Les bactéries cultivées sur milieu minéral, glucosé, nitraté, sont lavées et émulsionnées avec ClK à 0,9 ‰ ou l'eau bidistillée. Dans toutes les expériences, nous mélangeons, dans des tubes de Thunberg de 50 cm<sup>3</sup>, 10 cm<sup>3</sup> d'une solution de tampon phosphaté M/5; 2,5 cm<sup>3</sup> d'un métabolite donateur d'hydrogène qui, dans les essais rapportés dans cette Note, a été du glucose à 10 ‰; 2,5 à 5 cm<sup>3</sup> de l'émulsion microbienne (en moyenne 250 mg de matière sèche) et des doses variables de NO<sub>3</sub>Na, NO<sub>2</sub>Na ou ClH.NH<sub>2</sub>.OH neutralisé à pH 8 au moment de l'emploi. On complète à 30 cm<sup>3</sup> avec de l'eau bidistillée. La tubulure latérale contient du phosphore. On fait le vide et on laisse en incubation à 31° C, en général pendant 1 h 30 mn.

Après ce temps, on centrifuge et l'on dose l'azote nitrique (N — NO<sub>3</sub>H), l'azote nitreux (N — NO<sub>2</sub>H), l'azote hydroxylaminique (N — NH<sub>2</sub>.OH) et l'azote ammoniacal (N — NH<sub>4</sub>.OH).

Dans certains cas nous avons employé la méthode de Warburg en atmosphère d'hydrogène.

---

<sup>(5)</sup> *Op. cit.*, *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 1600.

<sup>(1)</sup> *Biochem J.*, 25, 1931, p. 1543.

<sup>(2)</sup> *Soc. Biol.*, 128, 1938, p. 45.

<sup>(3)</sup> *Biochem. J.*, 32, 1938, p. 2000.

<sup>(4)</sup> M. LEMOIGNE, R. GAVARD, M. CROSON et M. LE TREIS, *Ann. Inst. Past.*, 73, 1947, p. 725.

*Acide nitrique.* — Dans le vide, en présence de glucose, l'acide nitrique n'est pas touché. Nous nous en sommes assurés soit par un dosage de  $\text{N—NO}_3\text{H}$ , soit par les recherches de  $\text{N—NO}_2\text{H}$ ,  $\text{N—NH}_2\text{OH}$  ou  $\text{N—NH}_4\text{OH}$  qui ont toujours été négatives. Nous avons vérifié que, dans ces conditions, le glucose n'est pas attaqué.

En atmosphère d'hydrogène, on ne peut mettre en évidence aucune absorption d'hydrogène, par la méthode de Warburg, ni la formation de  $\text{N—NO}_2\text{H}$ ,  $\text{N—NH}_2\text{OH}$  ou  $\text{N—NH}_4\text{OH}$ .

*Acide nitreux.* — Avec une dilution de bacilles, on constate en présence de glucose, une disparition rapide de l'azote nitreux alors qu'il n'en est rien avec la même émulsion bouillie. Il existe donc chez *B. megatherium*, un système enzymatique qui réduit  $\text{N—NO}_2\text{H}$ . On constate qu'il n'y a pas formation d'hydroxylamine et que tout l'azote passe à l'état ammoniacal.

Cette réduction dépend de divers facteurs. Il faut employer des bacilles en voie de croissance exponentielle. Le pH optimum est aux environs de 8. L'acide nitreux exerce une action toxique quand sa concentration atteint 14 mg de  $\text{N—NO}_2\text{H}$  pour 100 cm<sup>3</sup>, au pH optimum et en présence de glucose. Cette inhibition est réversible. A des pH plus bas elle se fait sentir à des concentrations plus faibles. Le cyanure de potassium et le monoiodacétate de sodium M/100 sont inhibiteurs.

Les bacilles, même lavés, contiennent des substrats qui permettent cette réduction, mais ils sont très vite épuisés. Nous avons étudié divers donateurs d'hydrogène; nous ne citerons ici que l'hydrogène moléculaire et l'acide formique qui ne peuvent servir à la réduction du nitrite sous l'action de *B. megatherium*.

*Hydroxylamine.* — L'émulsion de *B. megatherium* en anaérobiose provoque la réduction rapide de l'hydroxylamine en ammoniacque, le glucose étant le donateur d'hydrogène. L'émulsion bouillie n'a aucune action. Il faut également employer des bacilles en voie de croissance exponentielle. Le pH optimum est au delà de 8.

L'hydroxylamine exerce aussi une action toxique sur le système enzymatique, mais moins marquée que celle des nitrites. La concentration au delà de laquelle l'inhibition commence est aux environs de 35 mg de  $\text{N—NH}_2\text{OH}$  pour 100 cm<sup>3</sup>. Comme pour le nitrite, CNK et  $\text{CH}_2\text{I COONa}$  M/100 ont une action inhibitrice. L'hydrogène moléculaire et l'acide formique ne peuvent pas servir comme donateurs d'hydrogène.

Si l'on compare les actions de l'émulsion microbienne sur  $\text{N—NO}_2\text{H}$  et  $\text{N—NH}_2\text{OH}$ , on constate que l'hydroxylamine est réduite beaucoup plus vite que l'acide nitreux, même si l'on opère aux conditions optimales de réduction du nitrite (pH 8 et concentration en N de 12 mg par 100 cm<sup>3</sup>).

*Conclusions.* — En anaérobiose, il est impossible, par la méthode des bactéries non proliférantes, de mettre en évidence l'existence chez *B. mega-*



*therium* d'un système enzymatique attaquant l'acide nitrique. Nous savons qu'un tel système existe puisque lors du développement en aérobiose, l'azote nitrique est vite transformé en azote protéique.

Au contraire, par la même technique, il est facile de démontrer, chez le même microbe, l'existence de systèmes enzymatiques puissants qui transforment l'azote nitreux et l'azote hydroxylaminique en azote ammoniacal.

L'hydrogène moléculaire ne peut servir à cette réduction.

BIOCHIMIE. — *Adaptation enzymatique pendant le développement du bactériophage chez Pseudomonas pyocyanea* <sup>(1)</sup>. Note de M. FRANÇOIS JACOB, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Le développement du bactériophage chez *Pseudomonas pyocyanea* est compatible avec une adaptation enzymatique et une augmentation de la respiration aussi bien pour les souches sensibles infectées que pour les souches lysogènes induites.

On sait que l'infection d'*E. coli* B par certains bactériophages arrête la croissance ainsi que l'augmentation de la respiration bactérienne <sup>(2)</sup> et empêche l'adaptation enzymatique <sup>(3)</sup>. Par contre, chez *Bacillus megatherium* <sup>(4)</sup>, *Pseudomonas pyocyanea* et *Staphylococcus aureus* <sup>(5)</sup>, il existe une croissance bactérienne précédant la lyse phagique, aussi bien pour les souches sensibles infectées que pour les souches lysogènes « induites » par un rayonnement ultraviolet. Pendant cette croissance, la respiration augmente et de l'acide ribonucléique est synthétisé chez *B. megatherium* lysogène <sup>(6)</sup>.

Nous nous sommes proposé de rechercher dans quelle mesure le développement du bactériophage est compatible avec la synthèse d'enzymes chez *P. pyocyanea*. Les expériences ont été effectuées en milieu synthétique avec la souche sensible 13 et la souche lysogène 13/8 A <sup>(7)</sup>.

L'oxydation du glucose par *P. pyocyanea* dépend d'un système adaptatif <sup>(8)</sup>, <sup>(9)</sup>. La figure représente une expérience d'adaptation, d'une part avec la souche sensible infectée, d'autre part avec la souche lysogène

---

<sup>(1)</sup> Travail effectué avec l'aide d'une subvention du *National Institute of Health* des États-Unis d'Amérique.

<sup>(2)</sup> S. S. COHEN et T. F. ANDERSON, *J. exp. Med.*, **84**, 1946, p. 511.

<sup>(3)</sup> J. MONOD et E. WOLLMAN, *Ann. Inst. Pasteur*, **73**, 1947, p. 937.

<sup>(4)</sup> A. LWOFF, L. SIMINOVITCH et N. KJELDGAARD, *Ann. Inst. Pasteur*, **79**, 1950, p. 815-858.

<sup>(5)</sup> F. JACOB, *Comptes rendus*, **231**, 1950, p. 1585.

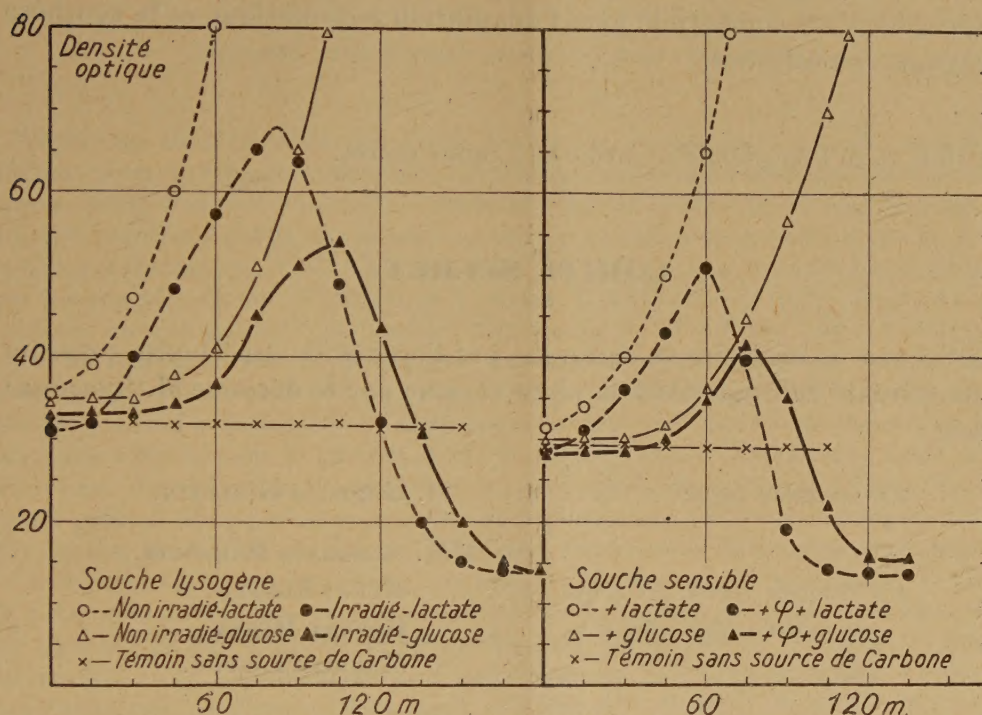
<sup>(6)</sup> L. SIMINOVITCH et S. RAPKINE, *Comptes rendus*, **232**, 1951, p. 1603.

<sup>(7)</sup> F. JACOB, *Comptes rendus*, **232**, 1951, p. 1605.

<sup>(8)</sup> H. P. KLEIN et M. DOUDOROFF, *J. Bact.*, **59**, 1950, p. 739.

<sup>(9)</sup> P. W. NEY, *Thesis*, The university of British Columbia, 1948.

induite. Les cultures en milieu synthétique au lactate sont centrifugées pendant la phase de croissance exponentielle, remises en suspension dans un milieu sans aliment carboné, puis agitées 1 h à 37°. La souche sensible est alors infectée à raison de 10 bactériophages par bactérie, et la souche lysogène soumise à un rayonnement ultraviolet. On ajoute ensuite du lactate ou du glucose (temps 0). On voit que les cultures additionnées de



glucose, aussi bien les témoins que les bactéries infectées ou irradiées, présentent une phase stationnaire de 50 à 60 mn : celle-ci correspond à une adaptation enzymatique. Après cette période, la croissance reprend et les cultures infectées ou irradiées se lysent comme les témoins sur lactate. Le rendement est normal : 100 bactériophages par bactérie.

Les bactéries chez lesquelles le bactériophage est en voie de développement sont donc capables d'adaptation enzymatique. D'autres bactéries lysogènes présentent la même propriété : nous avons constaté, avec L. Siminovitch (résultats inédits), que *E. coli* K 12 (lysogène), après induction par le rayonnement ultraviolet, forme une  $\beta$ -galactosidase adaptative, en quantité moindre toutefois que les bactéries normales.

L'étude de la respiration montre également que *P. pyocyanea* peut synthétiser des enzymes respiratoires pendant le développement des bactériophages. Pour la souche sensible infectée ainsi que pour la souche lysogène



induite, l'intensité de la respiration mesurée dans l'appareil de Warburg est, en effet, parallèle à la courbe de croissance : elle double en 80 mn environ, puis diminue brusquement au moment de la lyse.

On peut, en diminuant le régime d'alimentation en glucose, supprimer la croissance de *P. pyocyanea* pendant le développement du bactériophage (<sup>1</sup>). La croissance bactérienne n'est donc possible qu'en présence d'un excès d'aliment carboné. Dans ces conditions, le développement du bactériophage est compatible avec l'adaptation enzymatique et la synthèse d'enzymes respiratoires.

A 15 h 40 m l'Académie se forme en Comité secret.

### COMITÉ SECRET.

La Section de médecine et chirurgie, par l'organe de son Doyen, présente la liste suivante de candidats à la place vacante par le décès de M. *Hyacinthe Vincent* :

<i>En première ligne</i> . . . . .	M. GEORGES GUILLAIN.
<i>En seconde ligne, ex æquo, et</i>	{ MM. ALPHONSE BAUDOUIN. HENRI BÉNARD. ROBERT DEBRÉ. MAURICE LÉPER.
<i>par ordre alphabétique</i> . . . . .	

Les titres de ces candidats sont discutés.

L'élection aura lieu en la séance du 21 mai 1951.

La séance est levée à 17 h 20 m.

L. B.



## BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

## OUVRAGES REÇUS PENDANT LE MOIS DE MARS 1951 (suite).

Extraits des *Comptes rendus des séances de la Société de biologie*. T. LXXIX, mars 1916 : *Recherches sur la carence alimentaire. Effets comparés de la nourriture exclusive des chats par la viande crue, congelée, salée, cuite et stérilisée, et graines de céréales décortiquées « hypercarencées » par la stérilisation*, et mai 1916 : *Inanition et carence*, par E. WEILL et GEORGES MOURIQUAND. T. LXXXV, novembre 1921 : *Croissance et variétés alimentaires*, par GEORGES MOURIQUAND, P. MIGHEL et L. BARRÉ. T. XCIV, février 1926 : *Existe-t-il une vitamine antipellagreuse ?*, par GEORGES MOURIQUAND. T. CVI, février 1931 : *Valeur comparée des techniques biomicroscopique et histologique dans le diagnostic des lésions de précarence A*, par GEORGES MOURIQUAND, J. ROLLET et M<sup>me</sup> CHAIX. T. CX, juillet 1932 : *Réversibilité des modifications de la chronaxie dans le rachitisme expérimental du Rat*, par GEORGES MOURIQUAND, A. LEULIER, M<sup>lle</sup> L. WEILL et G. MORIN. T. CXIX, mai 1935 : *Acide ascorbique des surrénales et cadavérisation*, par GEORGES MOURIQUAND et A. COEUR. T. CXX, juillet 1935 : *Dystrophies du postabortum et du postpartum dans le scorbut expérimental*, par GEORGES MOURIQUAND, R. GILLET et A. COEUR. *Intoxication diphtérique expérimentale et acide ascorbique des surrénales*, par GEORGES MOURIQUAND, P. SÉDALLIAN et A. COEUR. T. CXX, novembre 1935 : *Fixation et non fixation cellulaires de l'acide ascorbique dans les dystrophies par avitaminose C*, par GEORGES MOURIQUAND et A. COEUR. T. CXXI, février 1936 : *Sur la synthèse de l'acide ascorbique par les organismes jeunes. Recherches expérimentales*, par GEORGES MOURIQUAND, A. COEUR et P. VIENNOIS. T. CXXII, juin 1936 : *L'hypertrophie splénique dans le rachitisme expérimental*, par GEORGES MOURIQUAND, A. LEULIER et A. COEUR. *Révélation de la dystrophie inapparente oculaire (cristallin) dans l'avitaminose C*, par GEORGES MOURIQUAND et J. ROLLET. T. CXXVII, mars 1938 : *Sur l'interprétation des dosages de l'acide ascorbique des surrénales*, par GEORGES MOURIQUAND, H. TÊTE et J. LAUDAUD. T. CXXIX, juin 1938 : *Trouble hématopoïétique inapparent (après vaccination par l'anatoxine diphtérique) révélé par l'avitaminose C*, par GEORGES MOURIQUAND, L. WEILL, V. EDEL et J. FERRI. T. CXXX, janvier 1939 : *Avitaminose C subaiguë*, par GEORGES MOURIQUAND, V. EDEL et M. DAUVERGNE. T. CXLIII, août 1949 : *Action du contact de l'air sur les préparations vitaminiques du groupe B<sub>1</sub> et chronaxie vestibulaire*, par GEORGES MOURIQUAND, V. EDEL et M<sup>lle</sup> R. CHIGHIZOLA. *Effets du post-partum sur l'équilibre nutritionnel d'organismes subcarencés en vitamine C*, par GEORGES MOURIQUAND et V. EDEL. T. CXLIX, avril 1950. *Inversion par contact de l'air et de l'action de l'aneurine sur la chronaxie vestibulaire et Sur la chronaxie vestibulaire du Rat*, par GEORGES MOURIQUAND, M<sup>me</sup> V. EDEL et M<sup>lle</sup> R. CHIGHIZOLA. T. CXLIX, août 1950 : *Action comparée de l'aneurine « aérée » sur la chronaxie vestibulaire et sur le syndrome béribérique*, par GEORGES MOURIQUAND, M<sup>me</sup> V. EDEL et M<sup>lle</sup> R. CHIGHIZOLA ; 24 feuillets 25<sup>me</sup>.

*Les maladies de l'enfant liées au déséquilibre et à la carence alimentaire*, par GEORGES MOURIQUAND ; 1 fasc. 24<sup>cm</sup>.



*Soixante-huitième Congrès des Sociétés savantes. T. LXV, 1935. La notion de dystrophie inapparente en biologie et en médecine infantile*, par GEORGES MOURIQUAND ; 1 fasc. 24<sup>cm</sup>.

*Le Progrès médical, n° 49, 1933 : Remarques sur les changements climatiques « en thérapeutique infantile » . Leur action antiallergique ?*, par GEORGES MOURIQUAND ; 1 fasc. 21<sup>cm</sup>,5.

*Quelques pages médicales, scientifiques et littéraires. 1950 : L'asthme et les inadaptés urbains*, par GEORGES MOURIQUAND et Valeur sémiologique de l'ombre triangulaire, par GEORGES MOURIQUAND et J. SAVOYE ; 2 feuillets 24<sup>cm</sup>.

*Paris médical, 1917 : Recherches biologiques sur le pain de guerre*, par E. WEILL et GEORGES MOURIQUAND. 1935 : *Recherche d'une technique pour l'étude du terrain. Terrain « pur » et rapports de l'infection et du terrain oculaire dans l'avitaminose A*, par GEORGES MOURIQUAND ; 2 feuillets 27<sup>cm</sup>,5.

*Le Monde médical. N° 709, 1927 : Considérations pratiques sur les maladies par carence*, par GEORGES MOURIQUAND ; 1 fasc. 23<sup>cm</sup>.

*Journal de physiologie et de pathologie générale. T. XXV, 1927 : Recherches expérimentales sur la biochimie du scorbut*, par GEORGES MOURIQUAND et A. LEULIER ; 1 fasc. 25<sup>cm</sup>.

*Annales de dermatologie et de syphiligraphie. T. VI, 1935 : Avitaminoses en dermatologie*, par GEORGES MOURIQUAND et JEAN GATÉ ; 1 fasc. 24<sup>cm</sup>.

*La Nipologia. N° 2, 1935 : Carence maternelle et carence du fœtus et du nouveau-né*, par GEORGES MOURIQUAND. Coserta, Jacelli and Saccone ; 1 fasc. 24<sup>cm</sup>,5.

*Sonderabdruck aus der Schweiz. Mediz. Woch. 1936 : Le phénomène du « refus » du calcium et des fixateurs du calcium dans le rachitisme clinique et expérimental*, par GEORGES MOURIQUAND ; 1 feuillet 22<sup>cm</sup>,5.

*Précarence et états neuropsychiques de la puberté*, par GEORGES MOURIQUAND, in *Bulletin trimestriel*. Vol. V, 1938, de l'Association internationale de pédiatrie préventive ; 1 fasc. 23<sup>cm</sup>.

*Précarence et neuropsychiatrie*, par GEORGES MOURIQUAND, in *Revue neurologique*. N° 2, 1936. Paris, Masson ; 1 fasc. 24<sup>cm</sup>.

*Avitaminosé C asymptomatique*, par GEORGES MOURIQUAND, in *Acta vitaminologiae*. Vol. I. Fasc. 4. Wilno, 1938 ; 1 fasc. 24<sup>cm</sup>.

*Remarques cliniques sur les « inadaptés urbains »*, par GEORGES MOURIQUAND, in *Revue belge de puériculture*, n° 3, 1939 ; 1 fasc. 24<sup>cm</sup>.

*Avitaminoses et notion de « terrain » (principalement dans leurs rapports avec les dystrophies infantiles)*, par GEORGES MOURIQUAND, in *Archives de médecine des enfants*. T. XLII, 1939. Paris, Masson ; 1 fasc. 23<sup>cm</sup>,5.

*Le séjour de l'enfant à l'altitude et son entraînement*, par GEORGES MOURIQUAND, in *Revue médico-sociale de l'enfance*, n° 6, 1934. Paris, Masson ; 1 fasc. 24<sup>cm</sup>.

(à suivre).